ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN, WOLF-KIEL UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

156. BAND, 4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Erik Larsson und *Birger Adell*, Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. III. Die Dissoziationskonstanten einiger Säuren und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen. (Eingegangen am 7. 9. 31.)

Br. Jirgensons, Über die maximale flockende Wirkung organischer Stoffe bei bestimmten Konzentrationen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 9. 31.)

T. Erdey-Grúz und *G. G. Kromrey*, Über die Polarisationskapazität von Quecksilberelektroden. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 9. 31.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf **einseitig** beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf **besonderen** Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. **Sämtliche** Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. **Tafeln** auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig möglichst in Maschinenschrift**, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, Breslau 16, Borsigstr. 28.

Über Zusammenhänge von Galvanipotential, Voltapotential und potentialbestimmender Ionenadsorption.

Von

M. Andauer und E. Lange.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 31.)

Es werden die zum gleichen elektrochemischen Zweiphasensystem gehörenden Werte des Galvanipotentials $\Delta\varphi$, des Voltapotentials $\Delta\psi$ und der potentialbestimmenden Ionenadsorption Γ hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen und der Lage ihrer Nullpunkte miteinander verglichen.

Die theoretische Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\varphi$ und die experimentell erfassbare von $\Delta\psi$ und von Γ wird zunächst einzeln (II) und anschliessend, infolge der stets wenigstens näherungsweise vorliegenden Proportionalität mit dem Logarithmus der Konzentration, paarweise besprochen (III), woraus sich einige Folgerungen, unter anderem betreffs der annähernden Konzentrationsunabhängigkeit der χ-Potentiale der Salzlösungen, ergeben.

In IV werden die Nullpunkte von $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und Γ erörtert und orientierende Zahlenwerte für die Nullkonzentrationen von $\Delta\psi$ und Γ für die Systeme $Ag \mid Ag^+$ und $Hg \mid Hg_2^{++}$ angegeben. Ein paarweiser Vergleich dieser drei Nullpunkte (V) zeigt unter anderem, dass $\Gamma = 0$ und $\Delta\psi = 0$ mit Sicherheit nicht zusammenfallen. Dieser Befund entspricht den theoretischen Erwartungen.

I. Problemstellung.

Werden zwei elektrisch leitende, nicht mischbare Phasen mit einer gemeinsamen potentialbestimmenden Ionenart i miteinander in Berührung gebracht, so stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht unter Ausbildung des Voltapotentials[1])

$$ {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\psi = {}_{\mathrm{I}}\psi - {}_{\mathrm{II}}\psi = \frac{{}_{\mathrm{II}}\alpha_i - {}_{\mathrm{I}}\alpha_i}{z_i \cdot F}, \tag{1} $$

zwischen den freien Oberflächen und des Galvanipotentials

$$ {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi = {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{II}}\varphi = \frac{{}_{\mathrm{II}}\mu_i - {}_{\mathrm{I}}\mu_i}{z_i \cdot F}, \tag{2} $$

zwischen dem Innern der beiden Phasen in der Weise ein, dass zwischen den beiden Phasen ein konzentrationsabhängiger Übergang von

[1]) Die thermodynamischen Begriffe entsprechen denen in der Arbeit von E. Lange und K. P. Miscenko, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930 (Nr. 25). Statt Volta- und Galvanipotential wird auch die Bezeichnung Volta- bzw. Galvanispannung verwendet.

Ionen vor sich geht, deren grösster Teil zum Aufbau der elektrischen Doppelschicht dient, während ein wesentlich kleinerer Teil zur Anreicherung von überschüssigen Ladungen in den freien Phasenoberflächen führt. Dieser Ionenübergang ist im allgemeinen mit einer Konzentrationsänderung in der Mischphase verbunden; man kann diese, z. B. in einem System Metall | Metallsalzlösung, als potentialbestimmende Ionenadsorption ($\Gamma = \mathrm{Mol/cm^2}$) bezeichnen, die man unter geeigneten Versuchsbedingungen experimentell nachweisen kann[1]). Da sich nun sowohl $\Delta\varphi$ und $\Delta\psi$[2]) als auch Γ mit der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen verändern, so dass jede dieser Grössen, wenigstens prinzipiell, bei einer bestimmten Konzentration gleich Null werden muss, soll im folgenden die Frage erläutert werden, ob und welche Zusammenhänge hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit und der Nullpunkte zwischen den Grössen $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und Γ bestehen.

II. Die Änderung der Werte $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und Γ mit der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen.

Bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der genannten drei Grössen ist zunächst unmittelbar experimentell nur die Bruttokonzentration c des betreffenden Salzes, z. B. $AgNO_3$ zugänglich. Nun ist es aus thermodynamischen Gründen zweckmässig, alles auf die Aktivität a_i oder, in ideal verdünnten Lösungen, auf die Konzentration c_i der potentialbestimmenden Ionen zu beziehen. Diese kann streng genommen nur bei vollständig dissoziierten Salzen und, sofern der Aktivitätskoeffizient $f_i = 1$ ist, ohne weiteres aus der Bruttokonzentration des Salzes entnommen werden. In höheren Konzentrationen, wo, abgesehen von Assoziationen, interionische Kräfte zu berücksichtigen sind, kann zwar mit den experimentell zugänglichen mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_\pm$ die Aktivität des Salzes, die sogenannte mittlere Ionenaktivität $a_\pm$, ermittelt werden, die mit den Einzelionenaktivitäten nach $a_\pm = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$ zusammenhängt[3]); die Einzelionenaktivität a_+ oder a_- aber lässt sich hieraus nur unter Vernachlässigung der wahrscheinlich stets vorhandenen individuellen

[1]) Einige Literaturangaben siehe bei E. Lange und R. Berger (Z. Elektrochem. **36**, 171. 1930), ferner M. Proskurnin und A. Frumkin (Z. physikal. Ch. (A) **154**, 278. 1931). [2]) In dieser Arbeit wird meist statt ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$, ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\psi$ kurz $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ geschrieben. [3]) Im folgenden möge, wo nichts anderes erwähnt, der Einfachheit halber stets Einwertigkeit der Ionen angenommen werden.

Unterschiede zwischen den Aktivitätskoeffizienten des Kations und des Anions erlangen. Wir können im folgenden, wo es sich meist um nicht genaue Zahlenwerte handelt, diese Unterschiede zwischen c, c_i, $a_\pm$ und a_i zum Teil vernachlässigen.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Galvanipotentials $\varDelta\varphi$ ist einmal auf bekannter thermodynamischer Grundlage aus den Einzelionenaktivitäten der (einwertig angenommenen) potentialbestimmenden Ionen nach der Beziehung

$$d\varDelta\varphi = \frac{RT}{F}\cdot d\ln a_i = \frac{RT}{0{\cdot}43\cdot F}\cdot d\log a_i \tag{3}$$

zu entnehmen, die für die ideal verdünnte Lösungen übergeht in

$$d\varDelta\varphi = \frac{RT}{F}\cdot d\ln c_i = \frac{RT}{0{\cdot}43\cdot F}\cdot d\log c_i, \tag{4}$$

wobei bei Zimmertemperatur $\frac{RT}{0{\cdot}43\cdot F}$ den bekannten Zahlenfaktor 0·059 bildet. Unter Umständen kann man, sofern das Flüssigkeitspotential vernachlässigt werden kann, $\frac{d\varDelta\varphi}{d\log a_i}$ bzw. $\frac{d\varDelta\varphi}{d\log c_i}$ auch experimentell aus EMK-Messungen, wenigstens näherungsweise, ermitteln, worauf an anderer Stelle[1]) näher eingegangen worden ist.

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Voltapotentials $\varDelta\psi$ folgt thermodynamisch aus der allgemeinen Gleichung (1) bei unverändertem realem Potential ${}_{\mathrm{I}}\alpha_i = {}_{\mathrm{I}}\mu_i + {}_{\mathrm{I}}\chi\cdot F$ die einfache Beziehung

$$F\cdot\frac{d\varDelta\psi}{d\log a_i} = \frac{d_{\mathrm{II}}\alpha_i}{d\log a_i} = \frac{d_{\mathrm{II}}\mu_i}{d\log a_i} + F\cdot\frac{d_{\mathrm{II}}\chi}{d\log a_i} \tag{5}$$

bzw.

$$F\cdot\frac{d\varDelta\psi}{d\log c_i} = \frac{d_{\mathrm{II}}\alpha_i}{d\log c_i} = \frac{d_{\mathrm{II}}\mu_i}{d\log c_i} + F\cdot\frac{d_{\mathrm{II}}\chi}{d\log c_i},$$

woraus selbst in ideal verdünnten Lösungen, in denen

$$\frac{d_{\mathrm{II}}\mu_i}{d\log a_i} = \frac{d_{\mathrm{II}}\mu_i}{d\log c_i} = \frac{RT}{0{\cdot}43\cdot F} = 0{\cdot}059$$

ist, wegen des von vornherein unbekannten Gliedes $\frac{d_{\mathrm{II}}\chi}{d\log c_i}$ theoretisch nichts über $\frac{d\varDelta\psi}{d\log c_i}$ vorausgesagt werden kann. Dagegen lässt sich genau wie das Voltapotential $\varDelta\psi$ selbst so auch $\frac{d\varDelta\psi}{d\log c}$ (unter Umständen $\approx \frac{d\varDelta\psi}{d\log a_i}$) experimentell bestimmen. Hier liegen bis-

[1]) M. Andauer u. E. Lange, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 247. 1931.

her vor allem die Messungen von J. GUYOT[1]) vor, der das Voltapotential ${}_{Au}\psi - {}_{Lös}\psi$ einer Reihe von Systemen Au | Metall | Metallsalzlösung (bei GUYOT als E bezeichnet), insbesondere des Systems Au | Hg | Hg_2Cl_2, 0·06 norm. KCl (bei GUYOT: E_0) bestimmt hat. Als Metalle wurden unter anderem Ag und Hg, als Lösungen die entsprechenden Salze in verschiedener Konzentration verwendet. GUYOT gibt die Werte E_0 und $V = E - E_0$ an und findet die Beziehung $V = V_0 + a \log c$, wobei die bemerkenswert gute Reproduzierbarkeit von ungefähr 0·01 Volt erreicht wurde. Hiernach ändert sich also auch $E = V + E_0$ linear mit dem Logarithmus der molaren Konzentration des gelösten Elektrolyten.

Unter Zugrundelegung des jeweiligen Voltapotentials ${}_{Au}\psi - {}_{Me}\psi$ erhält man nach $E - ({}_{Au}\psi - {}_{Me}\psi) = {}_{Me}\psi - {}_{Lös}\psi$ das Voltapotential $\Delta\psi$ Metall | Metallsalzlösung. Die so ermittelten $\Delta\psi$-Werte, die in den folgenden Betrachtungen von Interesse sind, sind in Fig. 1 für die Systeme Ag | Ag^+ und Hg | Hg_2^{++} in Abhängigkeit von der entsprechenden Salzaktivität[2]), d. h. der mittleren Ionenaktivität $a_\pm$, aufgetragen. Die Korrekturgrösse ${}_{Au}\psi - {}_{Me}\psi$ ergab sich aus der Differenz der entsprechenden Elektronenaustrittsarbeiten ${}_{Au}a_\ominus$, ${}_{Me}a_\ominus$[3]). Infolge der in den letzteren liegenden Unsicherheiten können die Voltapotentiale $\Delta\psi$ unter Umständen einen additiven Fehler von einigen Zehntel Volt enthalten, der sich aber bei der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\psi$ nicht bemerkbar macht.

Nach Fig. 1 steigt das Voltapotential Metall | Metallsalzlösung linear mit $\log c \approx \log a_\pm$ nach der Formel

$$\Delta\psi = \Delta\psi_0 + C \log a_\pm \tag{6}$$

an. Der Proportionalitätsfaktor $C = \frac{d\Delta\psi}{d\log a_\pm}$ beträgt beim System Ag | Ag^+: 0·051, beim System Hg | Hg_2^{++}: $0{\cdot}02_7$. Bezieht man auf

[1]) J. GUYOT, Ann. Physique (10) **2**, 506. 1924, daselbst frühere Literatur.
[2]) Für die mittleren Aktivitätskoeffizienten wurde die Zusammenstellung im LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Erg.-Bd. IIb, S. 1111 verwendet. [3]) Für die Elektronenaustrittsarbeiten sind in der Literatur Zahlenwerte angegeben, die sich voneinander um mehrere Zehntel Volt unterscheiden. Unter diesen Werten wurden ${}_{Au}a_\ominus = 4{\cdot}02$ Volt und ${}_{Ag}a_\ominus = 4{\cdot}08$ Volt zur Berechnung von $\Delta\psi$ benutzt, da sie vom selben Autor stammen (A. GÖTZ, Z. Physik **42**, 329. 1927. **43**, 531. 1927), und daher für unseren Zweck am geeignetsten schienen. Bezüglich ${}_{Hg}a_\ominus = 4{\cdot}50$ Volt siehe W. B. HALES (Physic. Rev. **32**, 950. 1928), D. ROLLER (Physic. Rev. **35**, 122. 1930). Siehe auch LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Erg.-Bd. IIb, S. 648.

Bruttokonzentrationen c, wie es GUYOT tut, dann wird die durchschnittliche Konzentrationsabhängigkeit $\frac{d\Delta\psi}{d\log c}$ durch einen etwas kleineren Faktor $C = 0·050$ bzw. $0·025$ charakterisiert. Der geringe Unterschied zwischen $\frac{d\Delta\psi}{d\log a_\pm}$ und $\frac{d\Delta\psi}{d\log c}$ liegt wohl in der Grössenordnung der Fehlerquellen der $\Delta\psi$-Messungen, wir wollen daher im

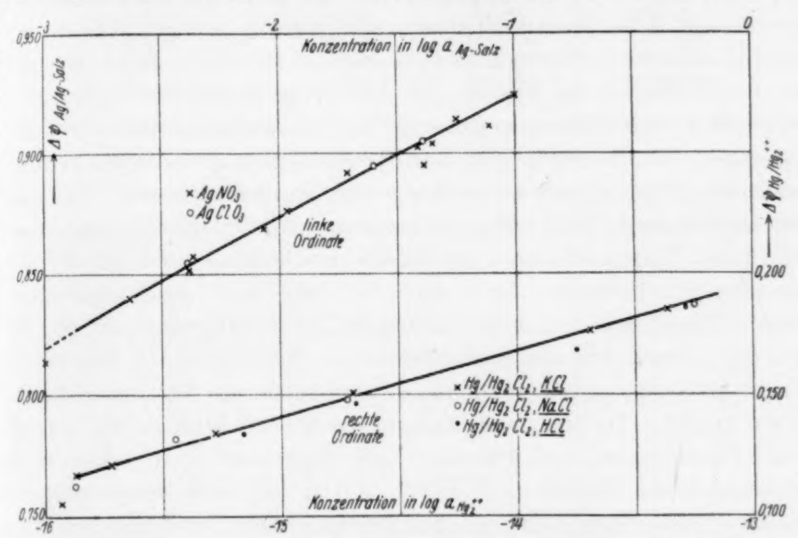


Fig. 1. Voltapotentiale $\Delta\psi$ Metall/Metallsalzlösung der Systeme Ag/Ag-Salz und Hg/Hg_2-Salz. Durchschnittliche Konzentrationsabhängigkeit: $\Delta\psi_{Ag} = 0·98 + 0·05_1 \cdot \log a_{Ag\text{-Salz}}$ bzw. $\Delta\psi_{Hg} = 0·55 + 0·027 \cdot \log a_{Hg_2^{++}}$.

folgenden mit einem mittleren Wert $\frac{d\Delta\psi}{d\log a_\pm} \sim \frac{d\Delta\psi}{d\log c} \sim 0·051$ bzw. $0·026$ rechnen. Wegen des späteren Vergleichs mit $\frac{d\Delta\varphi}{d\log a_i}$ müsste die Umrechnung auf die wirklichen Einzelionenaktivitäten a_i erfolgen, die zunächst nicht bekannt sind und für die mangels einer anderen Möglichkeit die mittleren Ionenaktivitäten zu setzen sind. Auf die Diskussion wollen wir erst unten wieder zurückkommen.

Was schliesslich die Konzentrationsabhängigkeit der potentialbestimmenden Ionenadsorption Γ anbelangt, so liegen hier trotz ihrer Bedeutung für die Elektrochemie nur verhältnismässig wenig quantitative Messungen vor. Für das System Hg/Hg-Salz-

lösung haben die Untersuchungen der Elektrokapillarkurve neben anderen Aussagen mittelbar ergeben[1]), dass unter gewissen Bedingungen die Adsorptionsisotherme näherungsweise durch

$$d\Gamma = K \cdot d\log c \tag{7}$$

dargestellt werden kann. An anderen Systemen sind zwar mehrfach qualitative Messungen und Bestimmungen von einzelnen Adsorptionswerten ausgeführt worden; quantitative, unmittelbar analytisch gewonnene Adsorptionsisothermen sind nur in wenigen Fällen vorhanden. Hierher gehören z. B. Versuche von Rudberg und v. Euler[2]) die die Isotherme am System $Ag \mid AgNO_3$ im Konzentrationsintervall von 0·005 bis 0·033 norm. gemessen haben, worauf weiter unten eingegangen werden wird. Für das System $AgJ \mid Ag^-$-, J^+-Salz ist über mehrere Zehnerpotenzen der Konzentration befriedigende Gültigkeit der Isotherme $d\Gamma = K \cdot d \log c$ gefunden worden[3]). Nach weniger ausführlichen Untersuchungen gilt dies wahrscheinlich auch für die entsprechenden Systeme $AgCl \mid Ag^+$-, Cl^--Salz und $AgBr \mid Ag^+$-, Br^--Salz[3]). Einen weiteren untersuchten Fall stellt das System $Pt, H_2 \mid H^+$-Ion dar, dessen Adsorptionsisotherme aus Messungen von Bruns und Frumkin[4]) entnommen werden kann und wiederum die logarithmische Form zeigt[5]). In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit[6]) teilen nun Proskurnin und Frumkin die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen am System $Ag \mid AgNO_3, KNO_3$ mit, aus denen man die Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Ag-Ionen ermitteln kann. In der Tabelle 1 sind in Spalte 1 und 2 die von den Autoren angegebenen Zahlenwerte zusammengestellt; wenn man aus der gemessenen EMK die jeweilige Endkonzentration ausrechnet (Spalte 3) und beachtet, dass von der Ausgangslösung immer derselbe Bruchteil in der Kugel E der verwendeten Apparatur bleibt[7]), dann kann man

[1]) Vgl. hierzu die kritischen Bemerkungen bei A. Frumkin (Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 235. 1928). Die Tatsache, dass hiernach die „Kapazität" der Doppelschicht in einem Konzentrationsintervall von 50 Zehnerpotenzen im Verhältnis 1:4 variiert, kann in erster Näherung nicht als Widerspruch gegen die bei anderen Untersuchungen über ein sehr viel geringeres Konzentrationsintervall gefundene annähernde Konstanz der Kapazität angesehen werden. [2]) E. R. Rudberg und H. v. Euler, Z. Physik 13, 269. 1923. [3]) E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. 36, 171, 980. 1930. [4]) B. Bruns und A. Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) 147, 125. 1930. [5]) E. Lange und R. Berger, Z. physikal. Ch. (A) 147, 470. 1930. [6]) M. Proskurnin u. A. Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) 154, 278. 1931. [7]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Frumkin entspricht diese Annahme den Versuchsverhältnissen.

Tabelle 1.
Adsorption von $AgNO_3$ an Ag bei überschüssigem KNO_3.

Anfangskonz. c_{Anf} Mol $AgNO_3$/Liter	EMK in Volt $= \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Anf}}}{c_{\text{Ende}}}$	Endkonz. c_{Ende} $AgNO_3$	$c_{\text{Anf}} - c_{\text{Ende}}$ $= \Gamma_{AgNO_3}$ (relativ)
0·010	0·002	0·0092	0·0008
0·001	0·019	$0·00047_6$	0·00052
0·0001	0·055	$0·000011_7$	0·000088
0·00001	— 0·008	$0·000013_7$	— 0·000003
0·000001	— 0·039	$0·000004_6$	$— 0·000003_6$

die Menge des adsorbierten $AgNO_3$, wenigstens im relativen Mass, berechnen (Spalte 4) und daraus die Adsorptionsisotherme aufstellen (Fig. 2). Wie man sieht, liegen die über ein Konzentrationsintervall von mehr als drei Zehnerpotenzen sich erstreckenden Adsorptions-

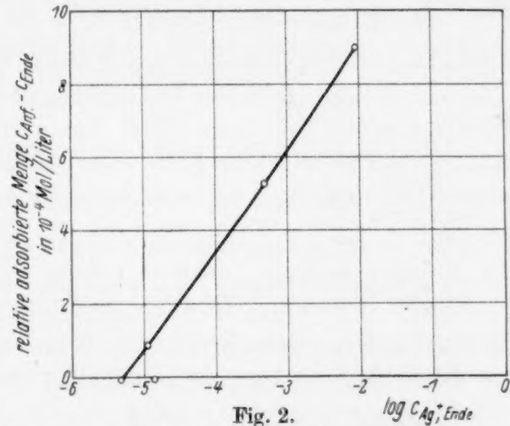


Fig. 2.
Adsorptionsisotherme potentialbestimmender Ionen am System $Ag/AgNO_3$, KNO_3.
(Der Wert bei log $c = -2$ ist versehentlich etwas zu hoch gezeichnet, was aber an den Folgerungen praktisch nichts ändert.)

punkte innerhalb der Messgenauigkeit annähernd auf einer Geraden[1]), entsprechend einer Adsorptionsisotherme $d\Gamma = K \cdot d \log a_{Ag}$.

Bemerkenswerterweise ist in allen Systemen, wo die logarithmische Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Ionen gilt, die offenbar ziemlich allgemeine Gültigkeit besitzt, ein Überschuss eines sogenannten Fremdelektrolyten (z. B. KNO_3) vorhanden, was

[1]) Nach freundlicher brieflicher Bestätigung sind die Herren FRUMKIN und PROSKURNIN derselben Ansicht.

auch theoretisch plausibel wäre[1]). Wenn wir nun die von RUDBERG und v. EULER an System Ag $AgNO_3$ ohne Fremdelektrolyt in dem höheren Konzentrationsintervall 0·005 bis 0·033 norm. gemessenen Adsorptionswerte in die Betrachtung einbeziehen, so scheint hier die Isotherme eine etwas andere Form zu haben. Die Lage der Werte bei den drei niedrigeren Konzentrationen kann man zwar ebenfalls im Sinne einer logarithmischen Isotherme auffassen, aber in höheren Konzentrationen biegt die Isotherme von der Geraden ab. Eine genauere Aussage dürfte aber auf Grund dieser Daten nicht möglich sein, da die in einem Konzentrationsintervall von weniger als einer Zehnerpotenz von $0·037 \pm 0·009$ bis auf $0·077 \pm 0·005$ ansteigenden Adsorptionswerte hinsichtlich Genauigkeit und Wertbereich hierzu wohl nicht ausreichen.

III. Zusammenhänge zwischen der Konzentrationsabhängigkeit der drei Grössen $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und Γ.

Nach dem vorausgehenden verändert sich offenbar nicht nur $\Delta\varphi$, sondern auch $\Delta\psi$ und Γ linear mit dem Logarithmus der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen bzw. der mittleren Ionenaktivität. Vergleicht man zunächst die Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\varphi$ mit der von $\Delta\psi$, so besteht als Folge der Grundbeziehung $\Delta\varphi = \Delta\psi + {}_{\mathrm{I}}\chi - {}_{\mathrm{II}}\chi$ der Zusammenhang

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\log a_i} = \frac{d\Delta\psi}{d\log a_i} + \frac{d_{\mathrm{I}}\chi}{d\log a_i} - \frac{d_{\mathrm{II}}\chi}{d\log a_i}, \tag{8}$$

den man wegen der bei den obigen Versuchen anzunehmenden Konstanz von ${}_{\mathrm{I}}\chi$ sowohl unter Benutzung der Ionenaktivitäten

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\log a_i} = \frac{d\Delta\psi}{d\log a_i} - \frac{d_{\mathrm{II}}\chi}{d\log a_i}$$

[1]) Bei Abwesenheit eines Fremdelektrolyten sollte nach der Theorie der diffusen Doppelschicht von GOUY, CHAPMAN und HERZFELD ein Teil der z. B. in der metallischen Phase sitzenden überschüssigen Ag-Ionen aus dem Inneren der wässerigen Phase stammen, ein anderer Teil aber aus der an das Metall angrenzenden Schicht der wässerigen Phase, die aus elektrostatischen Gründen bei positiver Ladung des Metalls an Ag-Ionen verarmen muss. In diesem Falle kann also die in der Adsorptionsisotherme erfasste Menge der adsorbierten Ionen noch nicht als die gesamte, auf dem Metall sitzende Ladungsmenge angesehen werden. Da es sich aber in den meisten der hier zugrunde gelegten Adsorptionsdaten um solche handelt, die bei Gegenwart von Fremdelektrolyt gemessen worden sind, wo diese Komplikation nicht auftritt, wollen wir im folgenden die in der Adsorptionsisotherme erfasste Menge gleich der in das Metall übergegangenen Menge von Ag-Ionen betrachten.

als auch mit den entsprechenden Konzentrationswerten

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\log c} = \frac{d\Delta\psi}{d\log c} - \frac{d_{II}\chi}{d\log c} \qquad (9)$$

ausdrücken kann.

Den Wert für $\frac{d\Delta\varphi}{d\log a_i}$ kann man nun einmal aus der Thermodynamik entnehmen zu 0·059 bzw. 0·029. Dann würde man aus dem Vergleich mit dem oben genannten Wert

$$\frac{d\Delta\psi}{d\log c} \sim \frac{d\Delta\psi}{d\log a_{\pm}} \sim \frac{d\Delta\psi}{d\log a_i} \sim 0{\cdot}051 \text{ bzw. } 0{\cdot}026$$

nach (9) für das System $Ag\,|\,Ag^+$ $\frac{d_{II}\chi}{d\log a_i} = 0{\cdot}008$ und für das System $Hg\,|\,Hg_2^{++}$ $\frac{d_{II}\chi}{d\log a_i} = 0{\cdot}003$ erhalten. Es ist wohl nicht zu entscheiden, ob man annehmen darf, dass diese Grössen noch innerhalb oder schon ausserhalb der durch die Fehlergrenze der $\Delta\psi$-Bestimmungen gezogenen Grenzen liegen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass der Unterschied zwischen $\frac{d\Delta\psi}{d\log a_i}$ und $\frac{d\Delta\varphi}{d\log a_i}$ nicht von $\frac{d_{II}\chi}{d\log a_i}$ sondern davon herrührt, dass streng genommen $a_{\pm}$ und a_i nicht einander gleich gesetzt werden dürfen, so dass auch $\frac{d\Delta\psi}{d\log a_{\pm}}$ und $\frac{d\Delta\psi}{d\log a_i}$ nicht als praktisch gleich angesehen werden können. Schliesslich könnte die Differenz auch in einer Unzulänglichkeit der verwendeten mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$ (~ 1, also in der Annahme $a_{\pm} \sim c$) liegen.

Einen anderen Weg schlägt GUYOT ein. Er rechnet nicht auf Aktivitäten um, sondern zieht zum Vergleich mit

$$\frac{d\Delta\psi}{d\log c} \sim 0{\cdot}051 \text{ bzw. } 0{\cdot}026$$

einen Betrag für $\frac{d\Delta\varphi}{d\log c}$ heran, den er aus der Konzentrationsabhängigkeit der EMK gewisser galvanischer Ketten[1]) entnimmt. Er findet so $\frac{d\Delta\varphi}{d\log c} = 0{\cdot}050$ und schliesst wegen des gleichen Betrags für $\frac{d\Delta\psi}{d\log c} \sim 0{\cdot}051$ auf $\frac{d_{II}\chi}{d\log c} = 0$.

Angesichts der in den Messungen und Umrechnungen enthaltenen Unsicherheiten erscheint es nicht möglich, zwischen den in der vor-

[1]) Siehe J. GUYOT, a. a. O., S. 578.

liegenden Betrachtung auftretenden geringen Deutungsunterschieden entscheiden zu wollen. Soviel dürfte als wichtiges Resultat sicher sein, dass die $_{II}\chi$-Potentiale der betreffenden Lösungen in erster Näherung nicht mit der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen variieren, was um so interessanter ist, als GUYOT in derselben Arbeit den Nachweis erbringt, dass zu den Lösungen zugesetzte organische Stoffe, die wir sonst als kapillaraktiv bezeichnen, das χ-Potential der Lösung merklich verändern. Das vorstehende Näherungsergebnis bietet auch deshalb Interesse, weil im Falle, dass sich irgendwie der strenge Beweis für $\frac{d_{II}\chi}{d\log c} = 0$ erbringen lassen sollte, durch die Messungen von $\frac{d\Delta\psi}{d\log c}$ der bisher wohl einzige, gangbar erscheinende Weg zur experimentellen Bestimmung von Einzelionenaktivitäten a_i gegeben wäre.

Was nun den Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\varphi$ und der von Γ anbelangt, so zeigt die in beiden Fällen vorhandene Proportionalität mit dem Logarithmus der Konzentration, dass zwischen der Änderung des Galvanipotentials $\Delta\varphi$ und der der Adsorption einfache Proportionalität besteht. Nimmt man an, dass die bei der Konzentrationserhöhung zusätzlich adsorbierten Ag-Ionen sich so in die Doppelschicht einbauen, dass sie als Mass der Erhöhung der elektrischen Ladungen in der einen Belegung der Doppelschicht gelten können, so bedeutet dies Konstanz der elektrischen Kapazität der Doppelschicht. Diese Folgerung, die bekanntlich für das System $Hg \mid Hg_2^{++}$ schon früher aus der annähernden Parabelform der Elektrokapillarkurve gezogen wurde[1]), ist für die theoretische Erklärung des Feinbaues der Doppelschicht von Bedeutung. Sie steht im Einklang mit dem primitiven HELMHOLTZschen Bild der Doppelschicht und würde sich aus den späteren, genaueren und komplizierteren theoretischen Vorstellungen[2]) nicht ohne weiteres erwarten lassen.

Auf die sich aus den Versuchen ergebende Proportionalität zwischen der Konzentrationsabhängigkeit des Voltapotentials und der potentialbestimmenden Ionenadsorption soll des leichteren Verständnisses halber erst weiter unten eingegangen werden.

---

[1]) Siehe auch A. FRUMKIN, Koll. Z. **35**, 340. 1924. [2]) G. GOUY, Ann. Chim. et Physique (9) **7**, 129. 1917. D. L. CHAPMAN, Phil. Mag. **25**, 475. 1913. K. F. HERZFELD, Physikal. Z. **21**, 28, 61. 1920. O. STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924.

IV. Die Nullpunkte von $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und Γ.

Da sich sowohl $\Delta\varphi$ und $\Delta\psi$ als auch Γ mit der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen verändern, sollte es nicht nur prinzipiell, sondern unter Umständen auch experimentell möglich sein, durch Veränderung der Konzentration zu den einzelnen Nullpunkten obiger Werte zu gelangen.

Was zunächst den Nullpunkt von $\Delta\varphi$ anbelangt, so ist seine experimentelle Bestimmung ebenso wie die irgendeines anderen bestimmten Absolutwertes von $\Delta\varphi$ bis heute nicht möglich gewesen[1]). Alle experimentellen Kriterien, die man für $\Delta\varphi = 0$ gefunden zu haben glaubte, haben sich schliesslich günstigstenfalls als Kennzeichen eines anderen Nullpunktes herausgestellt, worauf wir weiter unten noch zu sprechen kommen werden.

Dagegen lässt sich die Konzentration, bei der das Voltapotential $\Delta\psi$ Metall | Metallsalzlösung = Null wird, unter Anwendung der üblichen, wenn auch zur Zeit noch unvollkommenen Bestimmungsmethoden von $\Delta\psi$ entweder direkt bestimmen oder aus den in einem anderen Konzentrationsgebiet gemessenen $\Delta\psi$-Werten und der zugehörigen Konzentrationsabhängigkeit durch Extrapolation rechnerisch ermitteln. Auf letztere Weise wurde unter Benutzung der in Fig. 1 dargestellten $\Delta\psi$-Werte der Nullpunkt von $\Delta\psi$ für die Systeme $Ag \mid Ag^+$ und $Hg \mid Hg_2^{++}$ bestimmt. Legt man dieser Extrapolation die oben angegebenen experimentellen Neigungsgrössen $\frac{d\Delta\psi}{d\log c} = 0{\cdot}051$ bzw. 0·026 zugrunde, so erhält man für $\Delta\psi = 0$ im System $Ag \mid Ag^+$ die Konzentration $c_{Ag^+} = 10^{-19}$ und im System $Hg \mid Hg_2^{++}$ $c = 10^{-20}$ Mol/Liter. Sollte andererseits $\frac{d_{\mathrm{II}}\chi}{d\log c}$, wenigstens bei zunehmender Verdünnung, zu vernachlässigen sein, so müsste wegen der dann vorliegenden Gleichheit von $\frac{d\Delta\psi}{d\log c} = \frac{d\Delta\varphi}{d\log c}$ die Extrapolation mit der theoretischen Neigungsgrösse 0·059 bzw. 0·029 vorgenommen werden, woraus sich der etwas andere Nullpunkt für $Ag \mid Ag^+$ $c_{Ag^+} = 10^{-17}$, für $Hg \mid Hg_2^{++}$ praktisch keine Verschiebung ergeben würde. Diese Unsicherheit in der Extrapolation ist aber gegenüber der schon erwähnten additiven Unsicherheit der $\Delta\psi$-Werte von einigen Zehntel Volt, entsprechend einigen Zehnerpotenzen der Konzentration, praktisch zu

1) Z. Elektrochem. 37, 739. 1931.

vernachlässigen. Die ermittelten Nullkonzentrationen für $\Delta\psi = 0$ können und sollen überhaupt nur als orientierende Werte betrachtet werden, deren Ungenauigkeit unter Umständen mehrere Zehnerpotenzen betragen kann. Angesichts der allgemein bei der Bestimmung von Voltapotentialen auftretenden Schwierigkeiten können aber die vorliegenden Ergebnisse bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit und der Nullpunkte für das Folgende als ausreichend bezeichnet werden.

Schliesslich sind wir heute auch über den Nullpunkt der potentialbestimmenden Ionenadsorption, und zwar gerade für die Systeme $Hg\,|\,Hg_2^{++}$ und $Ag\,|\,Ag^+$ näherungsweise unterrichtet. Für $Hg\,|\,Hg_2^{++}$ liegt er nach kapillarelektrischen Daten, z. B. für eine überschüssiges KNO_3 enthaltende Lösung bei 25° bei einer kathodischen Polarisation der Kapillarelektrode von 0·56 Volt[1]) (gemessen gegen die Normalkalomelelektrode), woraus sich für $\Gamma_{Hg_2^{++}} = 0$ eine Konzentration $c = 10^{-36}$ errechnen lässt. Diese Konzentration dürfte allerdings keine unmittelbare physikalische, sondern offenbar nur formale Bedeutung haben. Dagegen liegt der Nullpunkt der Adsorption für das System $Ag\,|\,Ag^+$ nach den erwähnten Messungen von Proskurnin und Frumkin[2]) bei einer physikalisch sinnvollen Konzentration $c = 10^{-5}$ norm. Was weitere Systeme anbelangt, so scheint es keine besonderen experimentellen Schwierigkeiten zu bereiten, z. B. für Systeme wie $AgJ\,|\,Ag^+$-Ion auf potentiometrischem Wege den Adsorptionsnullpunkt zu bestimmen, wenn es gelingt, etwaige restliche Okklusionsfehler bei der Veränderung der Oberfläche des AgJ-Bodenkörpers zu umgehen[3]).

V. Gegenüberstellung der Nullpunkte.

Es fragt sich nun, was sich über etwaige Zusammenhänge zwischen den einzelnen Nullkonzentrationen von $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und Γ aussagen lässt. Die Nullpunkte von $\Delta\varphi$ und $\Delta\psi$ werden auf Grund der Beziehung $\Delta\varphi = \Delta\psi + {}_{\mathrm{I}}\chi - {}_{\mathrm{II}}\chi$ im allgemeinen nicht zusammenfallen, so dass aus dem unmittelbar oder mittelbar bestimmbaren Nullpunkt von $\Delta\psi$ nicht der von $\Delta\varphi$ entnommen werden kann. Sollte es jedoch gelingen, die Grösse der χ-Potentiale selbst oder die Differenz $({}_{\mathrm{I}}\chi - {}_{\mathrm{II}}\chi)$ zu bestimmen, sei es auch nur, indem man den Nullpunkt dieser Differenz ermitteln kann, dann könnte allerdings aus dem messbaren $\Delta\psi$ das

---

[1]) Z. B.: O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 686. 1929. [2]) Siehe Anm. 6, S. 246. [3]) E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 985. 1930.

bisher nicht zugängliche $\Delta\varphi$ und damit auch der Nullpunkt $\Delta\varphi = 0$ entnommen werden.

Ebenso wichtig wäre es, wenn der Nullpunkt von $\Delta\varphi$ mit dem der potentialbestimmenden Ionenadsorption zusammenfiele. Dies wäre nur zu erwarten, wenn allein die adsorbierten potentialbestimmenden Ionen (einschliesslich der zugehörigen, elektrostatisch angezogenen Gegenionen) massgebend für das gesamte Galvanipotential $\Delta\varphi$ wären. Wir wissen heute, dass am Aufbau der Doppelschicht auch gerichtete Dipole[1]), z. B. solche teilnehmen können, die in den freien Phasenoberflächen für die Ausbildung der dort im allgemeinen anzunehmenden χ-Potentiale massgebend sind. In der freien Oberfläche der wässerigen Phase können dies bekanntlich etwa parallel gerichtete Wassermoleküle[2]), oder adsorbierte kapillaraktive organische Moleküle[3]) oder spezifisch adsorbierte und schichtweise angeordnete Ionen und Gegenionen[4]) sein. Das χ-Potential einer freien Metalloberfläche kann von Elektronen herrühren, die im Metallinnern dank der Wärmebewegung auch eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche aufweisen und diese über die Mittellage der Oberflächenkationen hinaus eine kurze Strecke verlassen können, ehe sie — gleich einem Elektronenspringbrunnen — aus elektrostatischen Gründen wieder zurückfallen[5]). Wegen der möglichen Beteiligung solcher „Dipole“ am feineren Aufbau der Doppelschicht erfährt unsere Vorstellung von ihr eine Komplikation, die sich heute ohne modellmässige Vereinfachungen wohl kaum quantitativ erfassen lässt; insbesondere ist es daher unmöglich, aus dem Nullpunkt der Adsorption auf den Nullpunkt des Galvanipotentials zu schliessen, so dass die früheren Versuche, aus dem Maximum der Elektrokapillarkurve oder dem Nullpunkt der Tropfelektrode auf den Nullpunkt des Galvanipotentials im System $Hg \mid Hg_2^{++}$-Ion zu schliessen, als unzulänglich bezeichnet werden mussten[6]).

Von besonderem Interesse ist nun noch der Vergleich der experimentell ermittelten Nullpunkte des Voltapotentials und der potentialbestimmenden Ionenadsorption miteinander. Die oben

---

[1]) Siehe hierzu A. Frumkin, Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 254. 1928, daselbst frühere Literatur, insbesondere diesbezügliche Arbeiten von Gouy. Ferner u. a. S. W. J. Smith und H. Moss, Phil. Mag. (6) **15**, 478. 1908. [2]) Siehe das Modell in Nr. 25, S. 5. [3]) J. Guyot, loc. cit. [4]) Vgl. den quantitativ behandelten Sonderfall bei C. Wagner (Ann. Physik (5) **6**, 380. 1930). [5]) Schematisch dargestellt bei A. Eucken, Chemische Physik, S. 499. [6]) Arbeiten von A. Frumkin.

erwähnten Nullpunkte von $\Delta\psi$ und von Γ der Systeme $Ag \mid Ag^+$ und $Hg \mid Hg^{++}$ sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Trotz der erwähnten, diesen Werten zum Teil anhaftenden Unsicherheiten dürfte vor allem aus den physikalisch sinnvollen Konzentrationen am System $Ag \mid Ag^+$, mit Sicherheit hervorzugehen, dass $\Delta\psi = 0$ und $\Gamma = 0$ eines Systems nicht bei denselben Ionenkonzentrationen liegen.

Tabelle 2. Vergleich der Nullpunkte für $\Delta\psi$ und Γ an den beiden Systemen $Ag \mid Ag^+$ und $Hg \mid Hg_2^{++}$ (orientierende Werte).

Konzentration für	Im System $Ag \mid Ag^+$ Mol/Liter	Im System $Hg \mid Hg_2^{++}$ Mol/Liter
$\Delta\psi = 0$	10^{-19}	10^{-20}
$\Gamma = 0$	10^{-5}	10^{-36}

Dieses Ergebnis erscheint verständlich, wenn man beachtet, dass die bei der potentialbestimmenden Ionenadsorption Γ aus der einen Phase in die andere übergehenden Ladungen zum grössten Teil (Γ_d) in der Doppelschicht der Berührungsfläche, zu einem weitaus geringeren Teil (Γ_{fr}) in den freien Phasenoberflächen sitzen[1]). Nur dieser letztere Teil der Adsorption hängt mit $\Delta\psi$ hinsichtlich Vorzeichen und Grösse, also auch in bezug auf den Nullpunkt zusammen, was aus dem nachfolgenden Gedankenexperiment hervorgeht.

Denkt man sich hierzu im einfachsten Fall zwei durch Vakuum getrennte Phasen Metall und Metallsalzlösung, die beide eine gemeinsame Ionenart i enthalten und zunächst elektroneutral sein sollen: ${}_{\text{I}}\psi = 0$, ${}_{\text{II}}\psi = 0$. Dann ist das elektrochemische Potential der Ionen i anfangs ${}_{\text{I}}\eta_i = {}_{\text{I}}\alpha_i$, ${}_{\text{II}}\eta_i = {}_{\text{II}}\alpha_i$. Vorzeichen und Grösse der Differenz ${}_{\text{I}}\eta_i - {}_{\text{II}}\eta_i = \Delta\eta_i$ sind massgebend für die Richtung und Intensität eines freiwilligen Ionenüberganges, wenn ein solcher, nicht durch das Vakuum gehemmt, erfolgen könnte. Falls er nun doch auf irgendeinem reversiblen Weg stattfände, so würden diese übergegangenen Ionen eine Potentialdifferenz ${}_{\text{I}}\psi - {}_{\text{II}}\psi$ hervorrufen, die bei Erreichung des Wertes ${}_{\text{I}}\psi - {}_{\text{II}}\psi = \frac{{}_{\text{II}}\alpha - {}_{\text{I}}\alpha}{F}$ gerade der Erfüllung der oben erwähnten Gleichgewichtsbedingung (1) ${}_{\text{I}}\eta_i = {}_{\text{I}}\alpha_i + {}_{\text{I}}\psi \cdot F = {}_{\text{II}}\eta_i = {}_{\text{II}}\alpha_i + {}_{\text{II}}\psi F$ ent-

[1]) Die folgenden Überlegungen gelten unter der in Anm. 1, S. 248, erwähnten, auf die Gegenwart von überschüssigem Fremdelektrolyt bezogenen Voraussetzung. Auch ohne diese Einschränkung dürfte sich aber an den Überlegungen nichts Wesentliches ändern.

spricht. Dann würde wegen ${}_{\mathrm{I}}\eta_i - {}_{\mathrm{II}}\eta_i = 0$ bei einem etwaigen weiteren Ionenübergang gerade keine Energie mehr frei werden, also ein Quasigleichgewicht herrschen. Zwischen der Menge der nunmehr insgesamt übergegangenen Überschussionen (Γ_{fr}), deren entsprechende Ladungen in den freien Phasenoberflächen sitzen, und der Potentialdifferenz $\Delta\psi = {}_{\mathrm{I}}\psi - {}_{\mathrm{II}}\psi$ besteht wegen der praktisch anzunehmenden Konstanz der elektrostatischen Kapazität jeder der beiden getrennten, inkompressiblen Phasen Proportionalität. Ebenso muss Proportionalität zwischen der durch Konzentrationsänderungen von i in II hervorgerufenen Änderung von ${}_{\mathrm{II}}a_i$, also von $\Delta\psi$, und der von Γ_{fr} bestehen. Falls bei einer bestimmten Konzentration im Gleichgewicht $\Delta\psi$ gerade den Wert Null zeigte, müsste man darauf schliessen, dass, ausgehend vom selben Ausgangszustand, kein Ladungsübergang stattgefunden hätte und damit keine Überschussladungen in den freien Oberflächen der schon ursprünglich elektroneutral angenommenen Phasen angereichert wären. Hier würde also $\Delta\psi = 0$ mit $\Gamma_{fr} = 0$ zusammenfallen.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn die beiden Phasen durch direkte Berührung miteinander ins Gleichgewicht gebracht werden, da hier ausser Γ_{fr} auch noch Γ_d zu berücksichtigen ist. Während also im ersten Fall die gesamte Adsorption Γ allein durch das für $\Delta\psi$ massgebende Γ_{fr} dargestellt ist, wird im letzteren Fall $\Delta\psi$ nicht durch das gesamte Γ, sondern nur durch den kleinen Teil Γ_{fr} der übergegangenen Ionen bestimmt, deren äquivalente Ladungen in den freien Oberflächen der Phasen angereichert sind. Es bleibt also die Frage offen, ob und wie der andere, größere, in der Doppelschicht vorhandene Teil Γ_d des gesamten Ionenüberganges Γ mit $\Delta\psi$ zusammenhängt.

Hier ist zunächst folgender Extremfall denkbar. Könnte man annehmen, dass die die χ-Potentiale der freien Oberflächen bedingenden Dipolschichten unverändert hinsichtlich der Grösse ihrer Potentialdifferenz (${}_{\mathrm{I}}\chi - {}_{\mathrm{II}}\chi$) am Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht zwischen den Phasen, die insgesamt das Galvanipotential $\Delta\varphi$ aufweist, teilnehmen, und dass sonst keine anderen gerichteten Dipole in der Doppelschicht vorkommen, dann würde nach Abzug ihres der Differenz (${}_{\mathrm{I}}\chi - {}_{\mathrm{II}}\chi$) entsprechenden Anteiles ein Teil übrig bleiben, der nur von dem in der Grenzfläche sitzenden Überschussionen, von dem Adsorptionsanteil Γ_d herrührt, der dann gerade den Betrag $\Delta\psi$ hervorruft. Dann würde also das Vorzeichen von $\Delta\psi$ nicht nur — wie oben erläutert — mit dem des Anteils Γ_{fr}, sondern auch mit dem des

größeren Anteils Γ_d zusammenfallen. Nur unter diesen Voraussetzungen müsste also auch der Nullpunkt der gesamten Ionenadsorption $\Gamma = \Gamma_d + \Gamma_{fr}$ mit dem von $\Delta\psi$ zusammenfallen.

Sehr wahrscheinlich dürfte aber im Gegensatz zu obiger Annahme durch die chemischen und elektrischen Nahkräfte in der Doppelschicht ein vollkommener Umbau der beiden Dipolschichten vor sich gehen, so dass der Anteil an $\Delta\varphi$, der durch Dipole bedingt ist, nicht gerade der Differenz ${}_{\mathrm{I}}\chi - {}_{\mathrm{II}}\chi$ und daher der durch die adsorbierten Ionen bedingte Anteil Γ_d nicht gerade dem Wert $\Delta\psi$ entsprechen dürfte. Hiernach wird man also zu erwarten haben, dass der Nullpunkt der gesamten potentialbestimmenden Ionenadsorption Γ, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, nicht mit dem von $\Delta\psi$ zusammenfällt; letzterer dürfte lediglich für den Nullpunkt des analytisch nicht allein fassbaren Anteils Γ_{fr}, der in den freien Phasenoberflächen sitzenden Überschussionen, charakteristisch sein.

Wenn nun trotzdem zwischen der Konzentrationsänderung der gesamten Ionenadsorption und der Änderung des Voltapotentials Proportionalität besteht, so ist dies eine theoretisch nicht zu erwartende Tatsache. Sie könnte unter Umständen so gedeutet werden, dass in dem betreffenden Konzentrationsintervall der durch Dipole bedingte Anteil der elektrolytischen Doppelschicht konstant bleibt.

VI. Schlussbemerkungen.

Die vorliegenden Betrachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit und die Nullpunkte von $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und Γ stellen nur einen orientierenden Überblick dar, um so mehr, als sie sich nur auf ein geringes experimentelles Material stützen. Eine Verbreiterung der experimentellen Tatsachen sowohl auf dem Gebiete der Voltapotentiale Metall | Metallsalzlösung als auch hinsichtlich der Bestimmung der Adsorptionsisothermen potentialbestimmender Ionen wäre wünschenswert, insbesondere dann, wenn die Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und Γ und die Nullpunkte von $\Delta\psi$ und Γ am gleichen, passend ausgesuchten System bestimmt würden. Unter Umständen könnte auch die gleichzeitige Untersuchung des elektrokinetischen Potentials und des Schabeffekts[1]) von Nutzen sein. Man kann wohl annehmen,

[1]) Vgl. hierzu z. B. K. Bennewitz und J. Schulz, Z. physikal. Ch. **124**, 115. 1926; K. Bennewitz und I. Bigalke, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 113. 1931. Ferner E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 986. 1930.

dass man damit näheren Aufschluss[1]) über den Bau der elektrolytischen Doppelschicht erhalten kann, als es bis heute möglich ist.

Vielleicht ist es auch von Vorteil, die obigen Gesichtspunkte auf andere, aus Halbleitern und Dielektrikas bestehende Zweiphasensysteme zu übertragen, um so den bis heute physikalisch-chemisch noch ungeklärten Erscheinungen der Berührungs- und Reibungselektrizität vom Standpunkt der Elektrochemie der Voltapotentiale und der Galvanipotentiale aus näher zu kommen.

M. Andauer erlaubt sich auch bei dieser Gelegenheit, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums ergebenst zu danken.

[1]) Vgl. auch die in ähnlicher Richtung liegenden Arbeiten über die Änderung von $_{II}\chi$ durch organische Stoffe von A. Frumkin, Erg. d. exakt. Naturw. 7, 258—264. 1928.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
August 1931.

Die Kinetik der jodometrischen Oxydation des Rhodans.

Von

E. Angelescu und V. D. Popescu.

(Eingegangen am 6. 7. 31.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Es wurde die Kinetik der Oxydation des Rhodans mit Jod bei Anwesenheit basischer Substanzen untersucht. In bicarbonatalkalischer Lösung kann der Verlauf der Oxydation durch eine monomolekulare Gleichung dargestellt werden, wobei eines der Reaktionsprodukte negativ autokatalytisch wirkt. Die Reaktion ist in Wirklichkeit eine bimolekulare, erscheint jedoch wegen der kleinen Konzentration des aktiven Ions JO' monomolekular. In einer mit $NaOH$ alkalisch gemachten Lösung verläuft die Oxydation nach dem gleichen Schema, doch ist jetzt die die Reaktionsordnung bestimmende langsamste Reaktion die Hydrolyse des CNJ. Ammoniak sowohl wie Ammoniumborat bewirken eine sehr rasche Oxydation des Rhodanids, denn sie erzeugen eine hohe Konzentration an JO', ohne gleichzeitig die Vorbedingungen zur Hydrolyse des Jodcyans zu schaffen.

Zur Deutung der Reaktionskinetik ist es nötig, die Bildung eines Radikals SO'' anzunehmen.

Einleitung.

E. Rupp und A. Schiedt[1]) schlagen eine Titration der Rhodanide mit Jod in Gegenwart von Natriumbicarbonat vor. Die Reaktion erfolgt langsam und nach den Autoren soll man den Ansatz mindestens $^1/_2$ Stunde reagieren lassen. Das Jod wird nach folgender Gleichung verbraucht:

$$CNS' + 4J_2 + 4H_2O = SO_4'' + 7J' + 8H^{\cdot} + CNJ. \tag{1}$$

A. Thiel[2]) modifiziert diese Methode, indem er zunächst mit Salzsäure ansäuert und dann den Jodüberschuss mit Thiosulfat titriert. Zugleich gibt Thiel an, dass die Reaktion erst nach 4 Stunden beendet ist, was E. Rupp[3]) auch in einer späteren Arbeit bestätigt. Das Jodcyan wird durch die Salzsäure zersetzt:

$$CNJ + J' = CN' + J_2. \tag{2}$$

Nach dieser Methode ist der Jodverbrauch kleiner, denn bei der Zersetzung des Jodcyans werden ja noch 2 Jodatome in Freiheit gesetzt. Die Gesamtreaktion erfolgt nun nach der Gleichung:

$$CNS' + 3J_2 + 4H_2O = SO_4'' + 6J' + CN' + 8H^{\cdot}. \tag{3}$$

---

[1]) E. Rupp und A. Schiedt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2191. 1902. [2]) A. Thiel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2766. 1902. [3]) E. Rupp, Arch. Pharm. **243**, 462. 1905.

Thiels jodometrische Methode ist sehr genau, aber sehr langsam, sie erfordert mindestens 4 Stunden. Das Ende der Reaktion lässt sich schneller erreichen, wenn man statt des Bicarbonats Borax anwendet. Borax als alkalische Substanz bietet weiter den Vorteil, dass die stürmische Kohlensäureentwicklung beim Ansäuern vermieden wird. In der späteren Arbeit[1]) empfiehlt Rupp dann die Titration der Rhodanide mit Jodlösung bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd. Dabei werden für jedes Molekül Rhodanid 8 Jodatome verbraucht und die Reaktion führt nun nicht mehr zum Jodcyan, sondern zur Bildung von Cyanat:

$$CNS' + 4J_2 + 5OH' = SO_4'' + CNO' + 8J' + 5H^{\cdot}. \quad (4)$$

Der Jodüberschuss wird nach dem Ansäuern mit Thiosulfat titriert. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass man es durch Erwärmen im Wasserbad in $^1/_2$ Stunde ausführen kann. Man kann es jedoch nicht anwenden, sobald Ammonsalze zugegen sind, weil diese dann ihrerseits mit den alkalischen Jodlösungen unter Jodverbrauch reagieren.

In einer neuen Arbeit bringt A. Schwicker[2]) die Verwendung einer Ammoniumboratlösung anstatt des Natriumbicarbonats in Vorschlag. Dabei findet die Oxydation des Rhodans durch das Jod fast augenblicklich statt. Die Ergebnisse sind damit ebenso genau wie nach der Methode von Thiel und werden durch anwesendes Ammoniak nicht beeinflusst. Den gleichen beschleunigenden Einfluss übt auch freies Ammoniak allein auf die Oxydation aus; man darf es allerdings nur sehr vorsichtig zusetzen, um die Ausfällung von Jodstickstoff zu vermeiden. Schwicker gibt auch an, dass bereits ein Zusatz von Ammonchlorid zu der mit Bicarbonat alkalisch gemachten Lösung die Oxydation des Rhodans in einigen Minuten bewirkt.

Um genaueres über die Rolle des Ammoniaks bei der Oxydation des Rhodans zu erfahren, untersuchten wir die Kinetik dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen.

Vorversuche hatten uns gezeigt, dass auch bei Anwendung von Natriumbicarbonat die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn des Versuchs sehr gross ist, so dass bereits nach 30 bis 50 Sekunden 50% des anwesenden Jods verbraucht sind. Wegen dieser so grossen Anfangsgeschwindigkeit wurden die Bestimmungen folgendermassen aus-

[1]) E. Rupp. Arch. Pharm. **243**, 462. 1905. [2]) A. Schwicker, Z. anal. Ch. 77, 287. 1929.

geführt: Die reagierenden Stoffe wurden in dem gewünschten Verhältnis und in zur Titration ausreichender Menge in Erlenmeyer-Kolben gebracht und dort zunächst auf einer Temperatur von 20° gehalten. Um für alle Bestimmungen die gleiche Ausflusszeit für die Jodlösung zu haben, wurde immer die gleiche Pipette benutzt. Bei Beginn des Jodzusatzes wurde eine $^1/_5$ Sekunde anzeigende Stoppuhr in Gang gesetzt. Während des Einlaufens der Jodlösung wurde der Kolben ständig geschüttelt, um vom ersten Augenblick an eine vollkommene Durchmischung der Lösungen zu erzielen. Sobald die Stoppuhr die gewünschte Zeit anzeigte, wurde die Reaktion durch Ansäuern plötzlich unterbrochen und der Jodüberschuss mit 0·1 norm. Thiosulfat und Stärke als Indicator titriert. Nur so konnten wir befriedigende Resultate erhalten. Die meisten Bestimmungen wurden wiederholt und lieferten fast immer übereinstimmende Werte. Ausserdem haben wir sowieso nur übereinstimmende Ergebnisse berücksichtigt.

Die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sind in Molen pro Liter angegeben, auch die des Jods (J_2). Die verbrauchten Jod- und Rhodanmengen wurden berechnet nach der Beziehung: 4 Moleküle Jod auf 1 Molekül Rhodan. So haben wir auch der Bildung des Jodcyans Rechnung getragen, obgleich das wirkliche Titrationsergebnis immer der stöchiometrischen Beziehung 3 Moleküle Jod auf 1 Molekül Rhodan entsprach. Es wurde also die in saurer Lösung nach (3) titrierte Jodmenge jedesmal mit $\frac{4}{3}$ multipliziert. Um die Geschwindigkeitsgleichung aufzustellen, ist es unbedingt notwendig so zu rechnen, denn um die Veränderung der aktiven Masse des Jods zu kennen, muss man alles umgesetzte Jod berücksichtigen, also auch das in Jodcyan übergeführte, das bei der sauren Titration ja wieder als freies Jod erscheint. Bei den unter Verwendung von Natriumhydroxyd ausgeführten Bestimmungen wurde die Jodkonzentration direkt nach den aus der Titration erhaltenen Werten berechnet; da hier die Reaktion zu Cyanat führt, ist hierbei die titrierte gleich der wirklich verbrauchten Jodmenge.

1. Der Reaktionsmechanismus bei Anwesenheit von Natriumbicarbonat.

Die Reaktionsordnung. Um den Einfluss der Anfangskonzentrationen auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Rhodanids zu finden, bestimmten wir den prozentualen Jodverbrauch für ein bestimmtes Anfangsverhältnis von Jod und Rhodanid in ganz ver-

schiedenen Konzentrationsbereichen. Wir stellten fest, dass unabhängig von den Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer der Prozentsatz verbrauchten Jods in gleichen Zeitintervallen immer der gleiche ist. Wir massen den Jodverbrauch einmal mit einem Anfangsverhältnis von einem Jodmolekül auf ein Molekül Rhodanid und dann auch mit grossen Jodüberschüssen über das Rhodanid. Als Beispiel geben wir Werte, die wir mit Lösungen, deren Konzentrationsverhältnis der stöchiometrischen Beziehung entsprach ($4J_2:1CNS'$), erhielten.

Tabelle 1.

Zeit in Sekunden	Konzentration $CNS' = 0.00625$ $J_2 = 0.025$ Mol/Liter	Konzentration $CNS' = 0.003125$ $J_2 = 0.0125$ Mol/Liter	Konzentration $CNS' = 0.00125$ $J_2 = 0.005$ Mol/Liter
	Jodverbrauch in Proz. der Anfangskonzentration	Jodverbrauch in Proz. der Anfangskonzentration	Jodverbrauch in Proz. der Anfangskonzentration
30	30·3	31·7	31·6
60	41·7	41·7	41·6
90	50·7	51·4	51·6
240	61·0	61·0	61·0
900	74·7	—	—
1200	78·7	78·6	78·6
1500	81·3	80·6	—
1800	82·7	82·3	82·4

Man sieht aus dieser Tabelle, dass der prozentuale Jodverbrauch unabhängig von der Anfangskonzentration ist, selbst wenn diese sich auf ein Fünftel verkleinert. Wir prüften den Konzentrationseinfluss auch bei sehr grossen Jodüberschüssen über das Rhodanid, z. B. mit 1 Molekül Rhodanid auf 25 bis 50 Moleküle Jod. Auch hierbei ist der Jodverbrauch von der Verdünnung unabhängig.

Alle diese Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion die Kennzeichen einer monomolekularen Reaktion hat und sie bleibt auch monomolekular, wie gross immer der Überschuss des Jods über das Rhodanid sein mag. Wir haben nun die molekularen Einzelprozesse zu suchen, die eine solche Ordnung der Reaktion bedingen. Zu diesem Zweck machten wir einige Versuchsreihen, in denen wir nacheinander entweder nur die Konzentration des Rhodanids oder die des Jods oder des Kaliumjodids veränderten.

Einfluss der Rhodanidkonzentration. In einer Versuchsreihe wurde bei konstant gehaltener Konzentration des Bicarbonats,

Kaliumjodids und Jods die Rhodanidmenge variiert. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 2 bis 10. Hierbei ist t die Zeit in Sekunden, x das verbrauchte Jod in Molen pro Liter und K_1 die monomolekulare Konstante. Auf die in der letzten Vertikalreihe jeder Tabelle berechnete Konstante kommen wir später zurück.

Konzentration von Jod und Jodid konstant.

Konz. $J_2 = 0{\cdot}025$ Mol/Liter; Konz. $KJ = 0{\cdot}09035$ Mol/Liter.

Tabelle 2.

Konz. $CNS' = 0{\cdot}025$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = a K_1 - \frac{x}{t}$
25	0·0120	26·2	(174·0)
30	0·0140	27·4	218·4
35	0·0150	26·2	225·9
40	0·0157	24·7	225·7
45	0·0162	23·1	219·7
50	0·0167	22·1	217·5

Mittel: $221 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3.

Konz. $CNS' = 0{\cdot}01667$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = a K_1 - \frac{x}{t}$
25	0·01280	28·7	205·2
30	0·01417	27·9	224·7
35	0·01470	25·3	213·2
40	0·01550	24·2	217·0
45	0·01667	24·4	212·6
50	0·01683	22·4	222·4
55	0·01717	21·1	215·0
60	0·01733	19·7	203·4
65	0·01750	18·5	193·4
70	0·01817	18·5	203·9
75	0·01850	17·9	202·3
80	0·01867	17·2	196·1

Mittel: $209 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.

Konz. $CNS' = 0{\cdot}0125$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = a K_1 - \frac{x}{t}$
25	0·0124	27·5	191·2
30	0·0130	24·4	177·9
35	0·0134	21·9	(165·7)
40	0·0146	21·9	183·0
45	0·0155	21·5	193·3
50	0·0161	20·6	194·2
55	0·0165	19·6	190·5
60	0·0169	18·8	188·0
65	0·0175	18·5	193·5
70	0·0179	18·0	193·8
75	0·0180	17·0	184·2

Mittel: $189 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5.

Konz. $CNS' = 0{\cdot}01$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = a K_1 - \frac{x}{t}$
25	0·0100	20·6	115·2
30	0·0107	18·4	104·4
35	0·0117	18·0	116·4
40	0·0127	17·7	125·7
45	0·0131	16·5	120·9
50	0·0133	15·2	113·2
55	0·0140	15·0	118·5
60	0·0151	15·4	134·0
65	0·0157	15·2	137·0
70	0·0160	14·6	136·0
75	0·0164	14·2	137·0
80	0·0167	13·8	135·5
85	0·0171	13·5	137·3

Mittel: $124 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6.

Konz. $CNS' = 0·00714$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
25	0·00693	13·0	(47·5)
30	0·00793	12·7	53·6
35	0·00857	12·0	55·2
40	0·00950	11·9	61·2
45	0·01000	11·4	63·8
50	0·01050	10·9	62·2
55	0·01093	10·5	63·3
60	0·01143	10·2	64·0
65	0·01193	10·0	65·7
70	0·01221	9·5	64·5
75	0·01236	9·1	62·7
80	0·01286	9·0	65·0
120	0·01479	7·5	63·3
150	0·01600	6·8	63·0
180	0·01621	5·8	55·0

Mittel: $61·6 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 7.

Konz. $CNS' = 0·00625$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
30	0·00725	11·4	43·9
40	0·00875	10·8	50·8
50	0·00981	10·0	53·0
60	0·01044	9·0	51·0
70	0·01106	8·3	50·5
80	0·01169	7·9	50·6
120	0·01331	6·3	47·3
150	0·01444	5·8	47·8
180	0·01500	5·1	43·9
210	0·01581	4·8	43·9

Mittel: $48·3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8.

Konz. $CNS' = 0·00555$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
40	0·00800	9·6	40·5
60	0·00950	8·0	40·8
80	0·01061	6·9	40·1
120	0·01205	5·5	36·6
180	0·01400	4·6	34·3

Mittel: $38·1 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 9.

Konz. $CNS' = 0·00500$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 . 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
30	0·00735	11·6	45·2
40	0·00815	9·3	(28·3)
50	0·00915	9·2	47·2
60	0·00980	8·3	43·8
70	0·01065	7·9	45·8
80	0·01085	7·1	42·4
120	0·01220	5·4	33·1
150	0·01300	4·9	35·4
180	0·01365	4·4	33·4
210	0·01420	4·0	31·9

Mittel: $40 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 10.

Konz. $CNS' = 0·0025$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
30	0·00400	5·8	11·7
60	0·00617	4·7	15·1
120	0·00782	3·1	12·6

Mittel: $13·1 \cdot 10^{-6}$

In keiner dieser Versuchsreihen kann man für den der monomolekularen Reaktion entsprechenden Ausdruck einen konstanten Wert bekommen. Doch kann der Umstand, dass die monomolekulare Gleichung nicht erfüllt ist, nicht als genügender Beweis dafür aufgefasst werden, dass die Reaktion nicht monomolekular verlaufe. Man kann dies leicht verstehen, wenn man annimmt, dass sich während der Reaktion Sekundärreaktionen ausbilden oder dass eine Autokatalyse statthat, die den Ablauf der Reaktion stört und so deren Geschwindigkeitsgesetz ändert.

Da der Wert von K_1 sich ändert, hat auch eine Mittelbildung darüber keinen Sinn. Nun zeigt aber VAN 'T HOFF, dass für die Unterscheidung des Einflusses verschiedener Molekülarten in einem System nur die Anfangsgeschwindigkeit, die auf die Zeit Null extrapolierte Reaktionsgeschwindigkeit, von Interesse ist. Diese Anfangsgeschwindigkeit kann man entweder durch graphische Extrapolation oder dadurch finden, dass man die Reaktionsgeschwindigkeiten nur für die ersten Augenblicke des Vorgangs berechnet. Zu einem Vergleich der gefundenen Werte haben wir die für $t = 30$ Sekunden berechnete monomolekulare Konstante gewählt. Von dieser Zeit ab wurden nämlich immer übereinstimmende Resultate erhalten, was darauf hindeutet, dass sich dann die durch das Einfliessen der Jodlösung, das Durchmischen der Reaktionsteilnehmer usw. verursachten Fehler nicht mehr bemerkbar machten. In Tabelle 11 geben wir nun die aus den Bestimmungen in den Tabellen 2 bis 10 entnommenen monomolekularen Konstanten neben der jeweiligen Anfangskonzentration des Rhodanids. In der vierten Kolumne stehen die Quotienten aus der nach 30 Sekunden gefundenen Konstanten und der Anfangskonzentration.

Tabelle 11.

Tabelle Nr.	Anfangskonzentration des $CNS' = a$	K_1 für $t = 30$ Sek. berechnet	$\frac{K_1}{a}$
2	0·02500	0·0274	(1·10)
3	0·01667	0·0279	(1·67)
4	0·01250	0·0244	1·95
5	0·01000	0·0184	1·84
6	0·00714	0·0127	1·78
7	0·00625	0·0114	1·82
8	0·00555	0·0111	2·00
9	0·00500	0·0116	2·32
10	0·00250	0·0058	2·32
		Mittel:	2·00

Man sieht, dass für alle zwischen 0·0025 und 0·0125 Mol/Liter liegenden Anfangskonzentrationen des Rhodanids der Wert des Quotienten nahezu konstant und im Mittel gleich 2 ist. Für höhere Konzentrationen als 0·0125 Mol/Liter wird der Quotient kleiner. Aus allem diesen kann man wohl schliessen, dass die Reaktion, wenigstens innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen des Rhodanids bezogen auf dieses monomolekular ist.

Einfluss der Konzentration des Kaliumjodids. Einige der oben angeführten Versuche wiederholten wir mit der doppelten Menge Kaliumjodid. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 12 bis 15. Auch dabei gilt keine monomolekulare Gleichung.

Tabelle 12.
Konz. $CNS' = 0{\cdot}025$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
30	0·00800	12·8	54·6
40	0·00900	11·2	54·2
50	0·00967	9·8	51·3
60	0·01032	8·9	49·5
70	0·01132	8·6	53·6
80	0·01200	8·2	54·2

Mittel: $53{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 13.
Konz. $CNS' = 0{\cdot}01$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
20	0·00427	9·4	20·7
30	0·00493	7·3	18·7
40	0·00600	6·9	21·5
50	0·00693	6·5	23·6
60	0·00747	5·9	23·5
70	0·00813	5·6	24·4
80	0·00880	5·4	25·2

Mittel: $22{\cdot}5 \cdot 10^{-}$

Tabelle 14.
Konz. $CNS' = 0{\cdot}00625$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
30	0·00433	6·3	13·9
40	0·00533	6·0	16·5
50	0·00600	5·5	17·0
60	0·00675	5·2	18·7
70	0·00725	4·9	17·4
80	0·00767	4·6	18·7

Mittel: $17 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 15.
Konz. $CNS' = 0{\cdot}005$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
20	0·00346	7·4	13·0
30	0·00400	5·8	11·7
40	0·00466	5·2	12·5
50	0·00533	4·8	13·1
60	0·00573	4·3	12·7
70	0·00626	4·1	14·6
80	0·00680	4·0	14·0

Mittel: $13{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$

In der Tabelle 16 stehen die in dieser Serie erhaltenen monomolekularen Konstanten für $t = 30$ Sekunden, die entsprechenden Anfangskonzentrationen des Rhodanids und der Quotient $\frac{K_1}{a}$.

Tabelle 16.

Tabelle Nr.	Anfangskonzentration des $CNS' = a$	K_1 für $t = 30$ Sek. berechnet	$\frac{K_1}{a}$
12	0·02500	0·0128	(0·51)
13	0·01000	0·0073	0·73
14	0·00625	0·0063	1·01
15	0·00500	0·0058	1·16
			Mittel: 0·97

Man erhält also auch in diesem Fall innerhalb desselben Konzentrationsbereiches wie in den vorherigen Versuchsreihen einen beinahe konstanten Wert für den Quotienten aus monomolekularer Konstante und Anfangskonzentration des Rhodanids. Aber der Quotient ist im Mittel nur 0·97, also die Hälfte des früheren. Wenn man die Konzentration des Kaliumjodids verdoppelt, sinkt die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion auf die Hälfte. Bezogen auf das Kaliumjodid ist also die Ordnung der Reaktion -1, die Jodidkonzentration muss im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung mit dem Exponenten 1 eingesetzt werden. Diese Wirkung des Jodids erklärt nun, warum sich die monomolekulare Konstante mit der Zeit ändert. Das im Verlauf der Reaktion gebildete Jodid übt einen negativ katalysierenden Einfluss aus, und da sich seine Konzentration mit der Zeit ändert, wird dadurch auch der monomolekulare Charakter der Reaktion verwischt.

Einfluss der Jodkonzentration. Zum genaueren Studium der Rolle, die das Jod in dieser Reaktion spielt, liessen wir in einer anderen Versuchsreihe die Konzentration des Rhodanids konstant (0·01 Mol/Liter) und veränderten die Konzentration des Jods. Gleichzeitig mit dem Jod variierten wir im gleichen Verhältnis die Konzentration des Jodids, so dass in den untenstehenden Versuchen (Tabellen 17 bis 20) das Verhältnis von Jod zu Jodid konstant und in Molen gleich 1:3·614 ist.

Tabelle 17.
Konz. $J_2 = 0·01$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
30	0·00333	13·5	23·9
40	0·00387	12·2	25·6
50	0·00440	11·6	28·0
60	0·00493	11·3	31·2
70	0·00533	10·9	32·6
80	0·00560	10·3	32·7
			Mittel: $29 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 18.
Konz. $J_2 = 0·015$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
30	0·00493	13·3	35·0
40	0·00547	11·6	37·4
50	0·00627	10·8	36·9
60	0·00666	9·8	35·8
70	0·00707	9·1	35·5
80	0·00773	9·0	39·1
			Mittel: $36·6 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 19.

Konz. $J_2 = 0{\cdot}02$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
20	0·00520	15·1	41·2
30	0·00640	12·8	43·7
40	0·00773	12·2	50·8
50	0·00813	10·6	49·2
60	0·00880	9·7	46·7
70	0·00920	8·8	40·0
			Mittel: $45{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 20.

Konz. $J_2 = 0{\cdot}03$ Mol/Liter.

t	x	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$ $K = aK_1 - \frac{x}{t}$
20	0·00720	13·7	51·6
30	0·00933	12·4	61·3
40	0·01040	10·6	59·2
50	0·01160	9·8	61·7
60	0·01253	9·0	61·2
70	0·01280	7·9	55·3
			Mittel: $58{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$

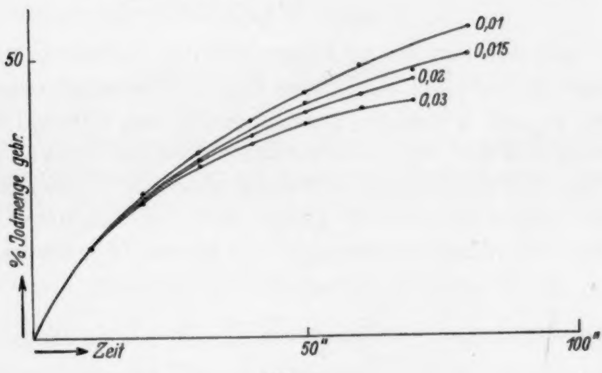


Fig. 1.

In Fig. 1 haben wir den Prozentsatz verbrauchten Jods als Funktion der Zeit aufgetragen. Aus der Figur sieht man, dass die den Jodverbrauch darstellenden Kurven gegen den Nullpunkt hin zusammenlaufen. Sie münden mit der gleichen Tangente, das bedeutet, dass unabhängig von der Anfangskonzentration des Jods die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen die gleiche ist. Folglich wird bei konstant gehaltener Rhodanidkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die absolute Konzentration des Jods, sondern nur durch das Verhältnis der Konzentrationen des Jods zum vorhandenen Jodid bestimmt.

Die Geschwindigkeitsgleichung. Die berichteten Ergebnisse führen nun zu den folgenden Schlüssen:

1. Die Reaktion ist scheinbar monomolekular.

2. Das Kaliumjodid wirkt negativ katalysierend; bezogen auf das Jodion ist die Reaktion von der Ordnung -1.

3. Bei konstanter Rhodanidmenge hängt die Anfangsgeschwindigkeit nicht von der absoluten Konzentration des Jods, sondern nur vom Verhältnis des Jods zum Jodid ab.

4. Für den einer monomolekularen Reaktion entsprechenden Ausdruck erhält man keinen konstanten Wert, weil das als Reaktionsprodukt auftretende Jodid einen negativ katalytischen Einfluss ausübt.

In einer Geschwindigkeitsgleichung kann man alle diese Folgerungen darstellen, wenn man annimmt, dass in jedem Augenblick die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Verhältnis des jeweils vorhandenen Jods und Jodids ist. Dann ist:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot \frac{[J_2]}{[KJ]}.$$

Sieht man nun von der zu Beginn mit der Jodlösung zugeführten Jodidmenge, die wohl den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten beeinflusst, ab und betrachtet nur das Jodid, das während der Reaktion entsteht und den negativen autokatalytischen Effekt verursacht, so kann man mit genügender Näherung annehmen, dass die Konzentration des gebildeten Jodids gleich dem verbrauchten Jod, also $[KJ] = x$ ist. Die Konzentration des Jods ist nun in jedem Augenblick $[J_2] = a - x$, die Geschwindigkeitsgleichung demnach

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot \frac{a - x}{x}.$$

Diese Gleichung soll den Verlauf der Oxydation unter festgelegten Bedingungen wiedergeben. Der Wert von K hängt dann von diesen Bedingungen und besonders von der Jodidkonzentration ab. Durch Integration geht die obige Gleichung über in

$$K = \frac{a}{t} \log \frac{a}{a - x} - \frac{x}{t},$$

und wenn man berücksichtigt, dass $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} = K_1$ ist, wird

$$K = a \cdot K_1 - \frac{x}{t}.$$

Diese Formel wurde von S. Arrhenius[1]) in einem analogen Fall, bei der Kinetik der Essigesterverseifung mit Ammoniak angewandt. Bei dieser Reaktion bildet sich Ammoniumacetat, das bei der Dissoziation Ammoniumionen liefert und dadurch negativ katalytisch die Reaktion hemmt.

---

[1]) S. Arrhenius, Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. **1**, Nr. 9. 1908.

Berechnet man K nach dieser Formel, so bekommt man dafür die in den jeweils letzten Vertikalreihen der Tabellen 2 bis 10, 12 bis 15 und 15 bis 20 angegebenen konstanten Werte.

Man kann diese Geschwindigkeitsgleichung deuten, wenn man als die aktive Form des Jods das Hypojodit ansieht. Zwischen dem Jod und den Hydroxylionen stellt sich nach der umkehrbaren Gleichung $J_2 + OH' \leftrightarrows JOH + J'$ ein Gleichgewicht ein, dessen Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[JOH] \cdot [J']}{[J_2] \cdot [OH']},$$

die Hypojoditkonzentration also demnach

$$[JOH] = K \frac{[J_2]}{[J']} [OH']$$

ist.

Wegen der Pufferwirkung der Bicarbonatlösung kann man die Hydroxylionenkonzentration als konstant ansehen, und wenn man ihren Wert in die Konstante mit einbezieht, wird in ausreichender Näherung

$$[JOH] = K' \frac{[J_2]}{[J']}.$$

Das Verhältnis der Konzentrationen von Jod und Jodid ist also der Konzentration des Hypojodits proportional und kann folglich als Mass für diese angesehen werden. Hieraus kann man nun unter Berücksichtigung der aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung schliessen, dass die Ordnung der Reaktion durch das Hypojodit bestimmt wird. Da aber, wie wir schon sahen, die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion auch der Konzentration des Rhodanids proportional ist, müsste die Reaktion eigentlich bimolekular verlaufen. Aber man wird verstehen, warum die an sich bimolekulare Reaktion monomolekular erscheint, wenn man bedenkt, dass die Konzentration des Hypojodits in jedem Augenblick nur sehr klein und das Rhodanid demgegenüber in so grossem Überschuss vorhanden ist, dass seine aktive Masse konstant zu bleiben scheint. Für eine bimolekulare Reaktion nimmt, wenn die Konzentration des einen Reaktionspartners so klein ist, dass sie neben der des anderen vernachlässigt werden kann, die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante folgenden Wert an:

$$K_2' = \frac{1}{t \cdot a} \log \frac{b}{b - x}.$$

a ist darin die Anfangskonzentration des im Überschuss vorhandenen Stoffes. Man kann diese Gleichung nun in der Form $K_2' = \frac{K_1}{a}$ schreiben und erhält dann genau das, was wir gefunden hatten. Die Konzentration des Hypojodits (b) ist gegenüber der Konzentration des Rhodanids (a) ausserordentlich klein und die Reaktion scheint deshalb monomolekular zu verlaufen. Aus der Tabelle 11 sahen wir, dass für die den Beginn der Reaktion berechnete monomolekulare Konstante (also auch die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit, solange sich die autokatalytische Hemmung durch das gebildete Jodid nicht bemerkbar macht) der Anfangskonzentration des Rhodanids wenigstens innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereichs proportional ist.

Der Einfluss der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist zu Beginn derselben im Mittel $\frac{K_{t-10}}{K_t} = 1{\cdot}64$. Er wurde aus Messungen bei 0°, 10°, 20° und 30° berechnet und jeweils hierzu die Werte benutzt, die 30 Sekunden nach Beginn der Reaktion, wenn diese also schon als monomolekular angesehen werden konnte, erhalten wurden.

Der Reaktionsmechanismus. Diese Ergebnisse führen uns nun zu folgenden Schlüssen:

1. Die Reaktion zwischen Jod und Rhodanid ist bimolekular und die Geschwindigkeitsgleichung dafür $\frac{dx}{dt} = K \cdot [CNS'] [JOH]$.

2. Das Jod reagiert in Form von unterjodiger Säure, die sich in der bicarbonatalkalischen Lösung in einer im Vergleich zum Rhodanid ausserordentlich kleinen Konzentration findet und allein die Ordnung der Reaktion bestimmt, so dass diese monomolekular erscheint.

3. Die für den Beginn der Reaktion berechnete monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ist der Konzentration des Rhodanids proportional. Diese Proportionalität zeigt, dass die Reaktion in Wirklichkeit bimolekular ist.

4. Obgleich die Reaktion anscheinend monomolekular ist, gehorcht sie doch keinem monomolekularen Gesetz, da das während der Oxydation entstehende Jodid der Bildung des Hypojodits entgegenwirkt und so die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges vermindert. Das Jodid wirkt also durch Verringerung der aktiven Masse des Hypojodits negativ katalytisch. Alle diese Feststellungen zwingen

uns zu der Annahme, dass der Ablauf des Gesamtvorganges durch die bimolekulare Reaktion zwischen Rhodanid und Hypojodit als langsamste Einzelreaktion bestimmt wird.

Die Oxydation des Rhodanids vollzieht sich in einer Reihe aufeinanderfolgender Reaktionen. Zunächst führt eine hydrolytische Spaltung des Jods zum Hypojodit. Verglichen mit der langsamen Reaktion, die die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses bestimmt, verläuft dieser Vorgang ziemlich rasch.

$$J_2 + HOH \rightleftarrows JOH + J' + H^{\cdot}. \tag{1}$$

Würde diese Reaktion den zeitlichen Verlauf der Oxydation bestimmen, so könnte man wohl verstehen, warum uns die Reaktion monomolekular erscheint, nicht aber, wie die Anfangsgeschwindigkeit auch von der Konzentration des Rhodanids abhängen soll.

Die unterjodige Säure dissoziiert nun:

$$JOH \leftrightarrows JO' + H^{\cdot}. \tag{2}$$

Wie bei allen Ionenreaktionen stellt sich dieses Gleichgewicht augenblicklich ein. Jetzt folgt die Reaktion, die die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges bestimmt. Man kann sie durch folgende Gleichung darstellen:

$$CNS' + JO' \rightarrow CNJ + SO''. \tag{3}$$

Die Reaktion ist bimolekular, erscheint aber wegen des grossen Rhodanidüberschusses monomolekular. SO'' ist dabei ein hypothetisches freies Radikal, das sogleich unter Sulfatbildung mit dem Jod reagiert. Die Existenz eines freien Radikals SO, allerdings ohne elektrische Ladungen, ist von mehreren Forschern[1]) angenommen worden.

Reaktion (3) könnte auch nach

$$CNS' + J_3O' \rightarrow JCN + SO + 2J' \tag{3'}$$

stattfinden, wobei dann das aktive Produkt das Ion J_3O' wäre, dessen Existenz auch mehrfach bewiesen wurde. Dann müsste aber die Geschwindigkeit der Oxydation dem Verhältnis $\frac{[J_2]^2}{[J']}$ proportional sein, wie das auch die Konzentration von J_3O' nach den untenstehenden Gleichgewichtsbeziehungen ist.

---

[1]) J. Vogel und J. R. Partington, J. chem. Soc. London **127**, 1514. 1925. F. Raschig, Z. angew. Ch. **33**, 260. 1920. H. Bucherer und A. Schwalbe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2814. 1906. E. H. Riesenfeld und S. W. Feld, Z. anorg. Ch. **119**, 225. 1921. O. v. Deines und G. Elstner, Z. anorg. Ch. **191**, 340. 1930.

$J_2 + HOH = JOH + J' + H^{\cdot}$ mit der Gleichgewichtskonstante K_1

$J_2 + JOH = J_3OH^{\cdot}$ mit der Gleichgewichtskonstante K_2

$$[J_3OH] = \frac{K_1 \cdot K_2 [J_2]^2}{[H^{\cdot}]\ [J']}.$$

Wir sahen nun aber, dass man in die Geschwindigkeitsgleichung das Verhältnis $\frac{[J_2]}{[J']}$ einsetzen muss, um einen konstanten Wert zu erhalten. Die Reaktion wird also nicht nach (3'), sondern nach (3) verlaufen, wobei ein zweifach negativ geladenes Radikal SO'' entsteht. Dieses Radikal wird dann sofort, oder wenigstens ausserordentlich schnell oxydiert:

$$SO'' + 3J_2 + 3H_2O \rightarrow SO_4'' + 4J' + 6H^{\cdot}. \qquad (4)$$

Für den Verlauf dieser Endreaktion, die ja auf verschiedenen Wegen erfolgen kann, haben wir keinerlei Anhaltspunkte. Da die Reaktion mit sehr grosser Geschwindigkeit vor sich geht, ist das Auftreten der Schwefelsäure sogleich vom Beginn der Oxydation an verständlich. Schwefelsäure und Jodcyan konnten in der Lösung bereits in den ersten Augenblicken der Reaktion nachgewiesen werden, jede Möglichkeit der Bildung irgendeines Komplexes zwischen dem Jod und Rhodanid ist dadurch ausgeschlossen.

Die Summe der aufeinanderfolgenden Einzelreaktionen ergibt die stöchiometrische Beziehung von E. Rupp und A. Schiedt[1]):

$$CNS' + 4J_2 + 4H_2O = SO_4'' + 7J' + JCN + 8H^{\cdot}.$$

2. Der Reaktionsmechanismus bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd.

Wenn der Reaktionsmechanismus auch in der mit Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Lösung der gleiche bliebe, müsste die Oxydationsgeschwindigkeit des Rhodanids sehr gross werden. Man hat aber gefunden, dass die Reaktion selbst bei Verwendung von Natriumhydroxyd langsam verläuft und bei Zimmertemperatur erst nach 2 Stunden beendigt ist. Der Mechanismus könnte auch schon deswegen ein anderer sein, weil die Reaktion zu anderen Endprodukten (Cyanat statt Jodcyan) führt. Ausserdem müsste in diesem Fall wegen der grössenordnungsmässig gleichen Konzentrationen von Rhodanid und Hypojodit die Reaktion bimolekular sein. Alle diese Überlegungen lassen die Kinetik der Reaktion und die Deutung ihres Mechanismus bei Anwesenheit von $NaOH$ sehr interessant erscheinen.

---

[1]) E. Rupp und A. Schiedt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 2191. 1902.

Zur Prüfung der Reaktionsordnung bestimmten wir den prozentualen Jodverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit an Lösungen, die äquivalente Mengen Jod und Rhodan, aber in verschiedenen absoluten Konzentrationen enthielten. In Tabelle 21 sind die erhaltenen Werte für drei Konzentrationen verzeichnet.

Tabelle 21.

Die Ordnung der Reaktion bei Anwesenheit von $NaOH$.

Zeit in Sekunden	Konzentration CNS' — 0·025 J_2 — 0·025 Mol/Liter	Konzentration CNS' — 0·0125 J_2 — 0·0125 Mol/Liter	Konzentration CNS' — 0·00625 J_2 — 0·00625 Mol/Liter
	Jodverbrauch in Proz. der Anfangskonzentration	Jodverbrauch in Proz. der Anfangskonzentration	Jodverbrauch in Proz. der Anfangskonzentration
7	61·6	69·5	68·0
15	72·3	73·4	73·4
30	75·5	75·5	75·5
45	75·6	—	—

Die in dieser Tabelle angegebenen Werte zeigen, dass die Reaktion bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd immer ihren monomolekularen Charakter behält, da der Jodverbrauch von der Verdünnung unabhängig ist. Doch ist die für die bicarbonathaltige Lösung aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung nicht mehr anwendbar, da die mit Natriumhydroxyd angesetzte Lösung ja nicht mehr gepuffert ist und deshalb die Konzentration der Hydroxylionen sich im Laufe der Reaktion ändert.

Zu bemerken ist, dass die ersten 75 % des angewandten Jods ausserordentlich schnell verbraucht werden und die Reaktionsgeschwindigkeit danach sehr viel kleiner wird. Man kann dies mit der Annahme erklären, dass die Reaktion in zwei Stufen verläuft. Zunächst entsteht Jodcyan und dieses wird dann hydrolysiert. Die Bildung des Jodcyans erfordert einen nach dem Ansäuern titrierbaren Jodverbrauch von genau 75 % des angewandten Jods, was in alkalischer Lösung dem Verbrauch des gesamten Jods entspricht $\left(75 \cdot \frac{4}{3} = 100\,\%\right)$. Der erste Teil der Reaktion, die Bildung des Jodcyans, verläuft wegen der grossen Konzentration des Hypojodits sehr schnell und ist schon nach 45 Sekunden beendet. Der dann folgende Prozess, die Hydrolyse des Jodcyans, verläuft sehr langsam, denn

diese ist erst nach relativ langer Zeit vollständig. Wenn unsere Annahme über den Reaktionsmechanismus zutrifft, müsste man schon ganz zu Beginn der Reaktion die Anwesenheit von Jodcyan nachweisen können. In der Tat gelingt es auch, durch Ausäthern unmittelbar nach dem Mischen der Reaktionslösungen Jodcyan zu extrahieren und im Äther die Cyangruppe zu identifizieren. Demnach entsteht also das Jodcyan im Anfang und wird dann ganz langsam hydrolysiert. Zur Prüfung dieser Annahme bewirkten wir die Hydrolyse von Jodcyan, das durch Oxydation von Rhodanid in bicarbonatalkalischer Lösung gewonnen war, mit Natronlauge. In ziemlich langsamer Reaktion, die erst nach etwa 2 Stunden beendet war, entstand als Endprodukt Cyanat. Ausserdem studierten wir noch einen ganz analogen Vorgang, die Kinetik der Oxydation von Kaliumcyanid durch Jod in einer mit Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Lösung. Nach einer Angabe von E. Rupp[1]) können Cyanide durch Jod oxydiert werden nach

$$CN' + JO' \rightarrow CNO' + J'.$$

Nach J. M. Kolthoff[2]) gibt dieses Verfahren bei der Cyanidbestimmung Fehler von 2 bis 2·5%. Geschähe die Oxydation des Cyanids nun wirklich nach dem angegebenen Schema, so müsste sie bimolekular verlaufen, wenigstens solange nicht einer der Reaktionsteilnehmer in grossem Überschuss gegenüber dem anderen vorhanden ist. Bei Anwesenheit von Natronlauge, wo die Konzentration des JO' beträchtlich ist, ist letzteres auch keineswegs der Fall. Wir glauben aber, dass der wahrscheinlichste Reaktionsmechanismus ein anderer ist: zunächst findet augenblicklich die Bildung von Jodcyan statt:

$$CN' + J_2 = JCN + J'.$$

Jodcyan wird dann in der alkalischen Lösung hydrolysiert:

$$JCN + HOH = CNO' + J' + 2H^{\cdot}.$$

Ein Beweis dafür, dass die Reaktion nach diesem Schema verläuft, findet sich schon in der Beobachtung von E. Rupp[3]); er schreibt: „Es ist immer darauf zu achten, dass die Jodlösung nicht vor dem Zusatz der cyanwasserstoffhaltigen Lösung der Lauge hinzugefügt wird.“ Das Jod muss also, wenn es der alkalischen Lösung zugesetzt wird, dort das Cyanid bereits vorfinden, d. h., es muss mit dem Cyanid

---

[1]) E. Rupp, Arch. Pharm. **243**, 458. 1905. [2]) Kolthoff, Massanalyse 2. 387. 1928. [3]) E. Rupp, nach einem Zitat in Beckurts Massanalyse S. 416.

zusammengebracht werden, solange es noch als freies Jod vorliegt. Bringt man das Jod dagegen als erstes in die alkalische Lösung, so bleibt nur sehr wenig als freies Jod übrig und die Umwandlung des Cyanids in Jodcyan wird nicht mehr quantitativ. Die Bildung von Jodcyan aus Jod und Cyanid erfolgt schneller als die Reaktion des Jods mit den Hydroxylionen. Die Tatsache, dass sich beim Vermischen des Cyanids mit alkalischer Jodlösung keine genauen Werte erzielen lassen, kann nun als sicherer Beweis dafür gelten, dass nicht JO' sondern JCN sich als Zwischenprodukt an der Reaktion beteiligt. Wäre nämlich JO' der wirksame Bestandteil, dann müsste die Reihenfolge der Mischung gleichgültig sein.

Die Hydrolyse des Jodcyans verläuft langsam und wird allein die Ordnung der Reaktion bestimmen. Wenn unser Mechanismus richtig ist, wird die Reaktion wie jede Hydrolyse in verdünnter Lösung monomolekular sein. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion muss mit der Oxydationsgeschwindigkeit des Rhodanids in alkalischer Lösung vergleichbar sein. In Tabelle 22 geben wir die Resultate einer Untersuchung über die Kinetik der Cyanidoxydation. Die für die monomolekulare Konstante berechneten Werte finden sich in der letzten Spalte.

Tabelle 22.

Konz. $CNK = 0{\cdot}025$ Mol/Liter. Konz. $J_2 = 0{\cdot}025$ Mol/Liter.

Zeit in Minuten	Jodverbrauch in Mol/Liter	Vorhandenes Jod in Mol/Liter	$K_1 \cdot 10^3$
2	0·0050	0·0200	111·5
4	0·0090	0·0160	111·5
6	0·0125	0·0125	115·6
8	0·0155	0·0095	120·9
10	0·0171	0·0079	115·1
12	0·0187	0·0063	114·9
			Mittel: 115·0

Man sieht, dass man für eine monomolekulare Reaktion einen konstanten Wert erhält. Dies bestätigt unsere Annahme über den Mechanismus. Der hydrolytische Vorgang ist recht langsam und braucht zu seiner Vollendung eine Zeit, die mit der Dauer der jodometrischen Oxydation des Rhodans in natriumhydroxydhaltiger Lösung wohl vergleichbar ist.

Zusammenfassend kann man sagen: die Reaktion verläuft bei Anwesenheit von Natronlauge in zwei Stufen. Zunächst erfolgt mit

sehr grosser Geschwindigkeit die Bildung von Jodcyan, und dies wird dann in einer langsamen Reaktion, die den Verlauf des Gesamtprozesses bestimmt, hydrolysiert. Die Geschwindigkeit der zweiten Teilreaktion ist von der gleichen Grösse wie die Oxydationsgeschwindigkeit von Cyanid in einer mit Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Lösung, wobei auch eine Hydrolyse von Jodcyan, das unter der Einwirkung des Jods in augenblicklicher Reaktion gebildet wurde, stattfindet. Der Reaktionsmechanismus ist bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd wie von Bicarbonat der gleiche bis zur Bildung des Jodcyans, das im ersten Falle hydrolysiert wird:

$$J_2 + HOH \rightleftarrows JOH + H^{\cdot} + J'. \quad (1)$$

$$JOH \rightleftarrows JO' + H^{\cdot} \quad (2)$$

oder

$$JOH + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O. \quad (2')$$

$$CNS' + JO' \rightarrow JCN + SO''. \quad (3)$$

$$SO'' + 3J_2 + 3H_2O \rightarrow SO_4'' + 6H^{\cdot} + 6J'. \quad (4)$$

Diese Reaktionen f[illegible]hnell statt. Jetzt folgt die Reaktion

$$JCN + [illegible] 2H^{\cdot}, \quad (5)$$

die langsam geht und [illegible] des Gesamtvorgangs bestimmt. Der angegebene Mechan[illegible]klärt sowohl, warum die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Natriumhydroxyd viel grösser ist, als auch die Entstehung des Jodcyans gleich vom Anfang der Reaktion an und die Erscheinung, dass trotz der so grossen Anfangsgeschwindigkeit das Ende der Reaktion erst ziemlich spät erreicht wird.

3. Der Reaktionsmechanismus bei Gegenwart von Ammoniumsalzen und von Ammoniak.

Ammoniumborat. Nach A. Schwicker[1]) wird Rhodanid bei Gegenwart von Ammoniumborat augenblicklich oxydiert. Wir stellten Ammoniumborat nach der Vorschrift von Schwicker dar und fanden, dass damit die Oxydation des Rhodanids plötzlich erfolgt. Selbst wenn wir sogleich nach dem Zusatz des Jods ansäuerten, fanden wir das Rhodanid vollkommen oxydiert. Allerdings ist zu bemerken, dass das nach Schwicker dargestellte Ammoniumborat immer noch eine beträchtliche Menge freies Ammoniak enthält, so dass die Ammonium-

[1]) A. Schwicker, Z. anal. Ch. 77, 278. 1929.

boratlösung an sich schon Jod verbraucht, wenn man nicht sofort ansäuert. Lässt man z. B. 10 cm³ der Ammoniumboratlösung mit 10 cm³ 0·1 norm. Jodlösung 1 Stunde lang stehen, so findet man nach dem Ansäuern, dass 1·1 cm³ der Jodlösung verbraucht wurden. Aber die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist doch soviel kleiner als die Oxydationsgeschwindigkeit des Rhodanids, dass das Borat keinen Jodverlust verursacht, wenn man nur unverzüglich ansäuert. Bei einer Analyse ist dies wohl zu beachten und man soll bei der jodometrischen Titration von Rhodaniden die reagierenden Stoffe nie länger aufeinander einwirken lassen, sondern so schnell als möglich sauer machen.

F r e i e s A m m o n i a k übt ebenfalls eine deutlich beschleunigende Wirkung aus. Die Reaktion verläuft momentan, wenn man ein der verwandten Jodlösung gleiches Volumen normalen Ammoniaks zusetzt.

Der Jodverbrauch bei Anwesenheit von Ammoniak ist dem Jodverbrauch bei Verwendung von Bicarbonat gleich, was erweist, dass die Reaktion zur Bildung von [illegible] führt. Dies wird beim Ansäuern zersetzt, wobei [illegible] CN wieder 1 Molekül Jod frei wird. Der einzige [illegible] wendung von Ammoniak als Base hat, ist das Ausfallen [illegible] stoff. Man kann dies aber vermeiden, wenn man d[illegible] Ammoniak [illegible] zusetzt. Das Ammoniumborat dagegen verursacht keine Jodstickstoffbildung.

Für die durch das Ammoniak möglicherweise verursachten Jodverluste gelten die gleichen Überlegungen wie im Fall des Borates. Ammoniak verbraucht im Vergleich zur Oxydationsgeschwindigkeit des Rhodanids Jod nur sehr langsam. Doch ist der Jodverbrauch grösser als beim Borat, von 10 cm³ normaler Ammoniaklösung werden innerhalb 1 Stunde 4·8 cm³ 0·1 norm. Jodlösung verbraucht. Säuert man aber unmittelbar nach dem Vermischen der Reaktionslösungen an, so entsteht auch bei Verwendung von Ammoniak keinerlei Jodverlust. In der kurzen für die Oxydation des Rhodanids erforderlichen Zeit verbraucht das Ammoniak noch keine merklichen Jodmengen und die Titration fällt genau aus.

Die beschleunigende Wirkung von Ammoniumsalzen scheint immer auf die Anwesenheit von Ammoniumhydroxyd, das durch Hydrolyse derselben frei wird, zurückzuführen zu sein.

Man kann die beschleunigende Wirkung von Ammoniak und hydrolysierbaren Ammoniumsalzen nach dem oben angegebenen Mechanismus erklären. Ammoniak erzeugt (wahrscheinlich über Jod-

stickstoff) eine hohe Hypojoditkonzentration, ohne aber gleichzeitig die für die Hydrolyse des entstehenden Jodcyans erforderlichen Bedingungen zu bieten.

Zusammenfassung.

Unsere Beobachtungen führen uns zu dem Schluss, dass bei der jodometrischen Oxydation der Rhodanide in bicarbonathaltiger Lösung die den Reaktionsablauf bestimmende langsamste Reaktion die folgende ist:

$$CNS' + JO' \rightarrow JCN + SO''.$$

SO'' ist dabei ein freies Radikal, das sehr schnell mit dem Jod unter Bildung von Schwefelsäure weiter reagiert.

Bei Gegenwart von Natriumhydroxyd ist der Mechanismus der gleiche, aber die langsamste Reaktion ist nun eine andere. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die zum Cyanat führende Hydrolyse des Jodcyans bestimmt.

Bei Gegenwart von Ammoniak und solchen Ammoniumsalzen, die durch Hydrolyse freies Ammoniak bilden können, verläuft die Reaktion in der angegebenen Weise. Wegen der grossen Hypojoditkonzentration ist die Oxydationsgeschwindigkeit sehr gross. Da aber im Gegensatz zu dem Vorgang in natriumhydroxydhaltiger Lösung das Jodcyan nicht hydrolysiert wird, ist die Reaktion sehr schnell beendet.

Bukarest, Institut für Agrikulturchemie der Universität.

Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. VI.

Von

B. Bružs.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 31.)

Die Leistungsfähigkeit eines dynamischen Calorimeters für die Untersuchung von Elektrodenprozessen wird am Beispiel der $Cu \mid CuSO_4$-Elektrode gezeigt.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht die elektrolytischen PELTIER-Wärmen bei möglichst kleinen Stromdichten zu untersuchen. Die hierzu gewählte experimentelle Anordnung verlangte die Ausarbeitung eines neuen Verfahrens zur Auswertung der durch Messung zugänglichen Grössen, unter denen die Geschwindigkeit der zeitlichen Einstellung der stationären Zustände eine bedeutende Rolle spielt. Nähere Untersuchung der letzteren verspricht neues Licht auf den Mechanismus der Wärmeleitung, besonders in Lösungen, zu werfen.

Der Apparat.

Beim Entwurf des Apparates wurden zwei Ziele verfolgt: erstens den PELTIER-Effekt bei möglichst kleiner Stromdichte zu messen, zweitens den Effekt gesondert für Anode und Kathode zu bestimmen.

Die zur Erreichung des ersten Zieles verlangte Empfindlichkeit der Temperaturmessung liess sich verhältnismässig leicht mit einer Thermobatterie erreichen, schwerer war es nach früheren Erfahrungen die durch äussere Umstände hervorgerufenen Temperaturschwankungen im ganzen System soweit herunterzudrücken, um die Angaben der Thermobatterie auch ausnutzen zu können. Letzteres wurde durch Einschliessen des ganzen Systems in einen Kupferblock erreicht, wobei von einer Rührung des Elektrolyten ganz abgesehen wurde.

Das zweite Ziel, die Effekte an den Elektroden einzeln zu messen, verlangte Anwendung zweier Thermobatterien.

Die Apparatur wurde darum prinzipiell als Zylinder mit wärmeisolierendem Mantel aufgebaut. Die beiden Enden des Zylinders waren massive Kupferblöcke, die auf konstante Temperatur gehalten wurden. Dem ersten Kupferblock folgte eine zylindrisch aufgebaute Thermobatterie, die zugleich die im galvanischen Element entwickelte Wärme

ableitete und die Temperatur der Elektrode mass. Der Thermobatterie folgte eine runde Elektrode mit eingebautem elektrischen Heizer und dann der Elektrolyt. Dann folgten in umgekehrter Reihenfolge die zweite Elektrode, die zweite Thermobatterie und der zweite Kupferblock (Fig. 1).

Die beiden Kupferblöcke *A* wurden aus einem einzelnen zylindrischen massiven Block von reinem elektrolytischem Kupfer durch einen Längs- und einen Querschnitt hergestellt und bildeten nach sorgfältiger Politur der Schnitte das Reservoir von konstanter Temperatur und grosser Wärmekapazität. Sie wurden beim Verbinden der Apparatur durch drei Schrauben *G* zusammengehalten.

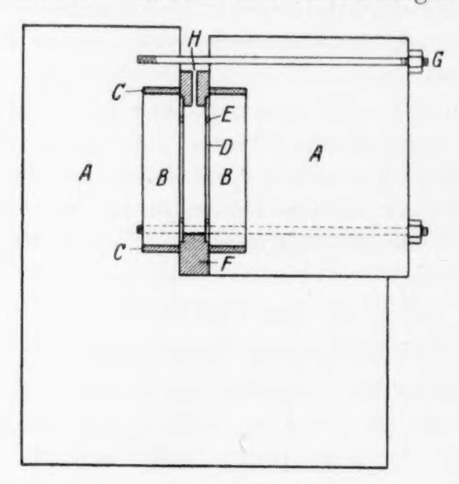


Fig. 1.

In die beiden durch den erwähnten Querschnitt entstandenen Wände wurden zwei sorgfältig polierte Höhlungen von 56 mm Durchmesser und 13 mm Tiefe gebohrt um die Thermobatterien *B* aufzunehmen. Die Thermobatterien wurden auf früher beschriebene Art hergestellt. Jede Batterie bestand aus je zwei Serien von je genau 500 Kupfer-Konstantanelementen (Kupfer 0·25 mm, seideumsponnen, Konstantan-Cupron 0·32 mm, seideumsponnen, Länge des Einzeldrahtes etwa 13 mm). Der Widerstand einer Serie von Elementen betrug ohne Zuleitungen durchschnittlich $27{\cdot}75 \pm 0{\cdot}3\ \Omega$, da aber die beiden Serien einer Batterie in paralleler Schaltung benutzt wurden, war der Widerstand einer Batterie nur $13{\cdot}9\ \Omega$. Den Mantel der Batterie bildete ein Bakelitring (*C*). Die Flächen der Batterien waren sorg-

fältig poliert und mit einer dünnen Schicht Vanak isoliert. Zwischen die Batterie und den Kupferblock wurde ein in Paraffin getränktes Seidenpapier gelegt. Die runden Elektroden *D* bestanden aus reinstem Kupfer, sie enthielten Rillen (*E*), in die die elektrischen Heizer eingebettet waren (18·86 und 19·27 Ω), letztere bestanden aus 0·101 mm seideumsponnenem Manganin; die Zuleitungen aus 0·202 mm Kupferdraht verliefen auf einer 40 mm langen Strecke innerhalb der Elektrode. Die Isolation gegen die Thermobatterie besorgte wieder paraffiniertes Seidenpapier. An den den Elektrolyten enthaltenden Bakelitrahmen *F* wurden die Elektroden durch je fünf vertiefte Schrauben befestigt. Zur besseren Verdichtung und Anpassung der Flächen wurden zwischen die Elektrodenränder und den Bakelitrahmen paraffinierte Papierflanschen gesetzt. Durch die Öffnung *H* wurde der Elektrolyt eingefüllt.

Die Kupferblöcke besorgten natürlich nur den feineren Ausgleich der Temperatur. Zur allgemeinen Gleichhaltung der Temperatur dienten zwei metallische Kasten mit Deckeln, der innere aus Kupferblech, der äussere aus gewöhnlichem verzinnten Blech, voneinander durch einen Holzboden getrennt. Der schwere Kupferblock lag in einem Holzgestell im Kupferkasten. Die elektrischen Leitungen wurden durch seitlich angeordnete Röhren abgeführt. Das ganze Calorimeter befand sich in einem präzise arbeitenden Thermostaten von 25° C.

Die elektrische Isolation zwischen Elektroden, Heizern, Thermobatterien und Kupferblock wurde auf $10^7\ \Omega$ geprüft und war immer besser als dieser Wert. Die einzelnen elektrischen Leitungen sind in der Figur nicht angegeben, doch führten vier Drähte von den Heizern zu einem Umschalter, von dem die Heizer durch einen Kurbelrheostaten aus einer Batterie gespeist wurden. Zwei weitere Drähte führten von den Elektroden *D* zu einer Wippe, von der aus in gleicher Weise der Elektrolysestrom gespeist wurde. Endlich führten vier andere Drähte zu einem Umschalter und zum Galvanometer von $1{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm · etwa 2 m Empfindlichkeit. Der Widerstand des Galvanometers betrug 14·2 Ω und nicht 46 Ω wie früher[1]) angegeben. Dieser Fehler entstand durch einen falschen Vermerk auf dem Galvanometer; er ändert aber weiter nichts in der zitierten Arbeit ausser der Angabe der Temperaturempfindlichkeit des Systems, die in weitere Rechnungen nicht eingeht.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A). **153**, 311. 1931.

Ein Dämpfungswiderstand erübrigte sich bei dem kleinen Widerstand der Batterie, nur für Messungen bei grösserer Stromstärke (über 15 Milliamp.) wurde ein Vorschaltwiderstand benutzt, der die Empfindlichkeit 2·9 mal verkleinerte. Nur dieses eine Galvanometer wurde abwechselnd für die beiden Batterien benutzt. Der Unterschied der Temperaturempfindlichkeit der beiden Batterien, etwa 2%, wegen verschiedenem Wärmekontakt, war in den weiteren Versuchen zufällig beinahe genau durch den Unterschied der Heizwiderstände kompensiert. Dieser Unterschied war klein genug, um Mittelbildung über Messungen an beiden Elektroden zu rechtfertigen.

Die theoretische Temperaturempfindlichkeit für einen Totalwiderstand von 30 Ω war $1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Grad/mm; sie erlaubte es im vorliegenden Fall bis zu einer elektrolytischen Stromdichte von $5 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² herunterzugehen. Die höchste Stromdichte, die untersucht wurde, war 500 mal grösser.

Theorie der Messungen.

Die stationäre Temperatureinstellung in einem seitlich thermisch isolierten Zylinder ist bei Kenntnis der angelegten Spannung bzw. des durchfliessenden Stromes in unserem System vollständig definiert. Die Anwendung des von Kohlrausch[1]) speziell für Wärmeleitungsmessungen vorgeschlagenen und sonst nur allgemeine angedeuteten mathematischen Verfahrens zur Auswertung der Messungen bereitet in unserem Falle zu grosse Schwierigkeiten, um praktisch verwendet zu werden. Wir halten uns darum weiter an ein mehr angenähertes Verfahren, in dem wir auch die zeitliche Einstellung der Temperaturverteilung zur Auswertung der Resultate heranziehen. Die für unsere Zwecke wichtigsten Erscheinungen lassen sich mit Hilfe des folgenden Diagramms (Fig. 2) leicht deuten. Wir wählen zur Abszisse den Wärmewiderstand des Zylinders $\frac{1}{\lambda}$ und schalten dabei den Widerstand der Isolationsschichten aus, da letztere, wie leicht zu sehen, das Resultat nicht beeinflussen. Die Strecken A_1D_1 und D_2A_2 stellen den Widerstand der Batterien und D_1D_2 den Widerstand des Elektrolyten dar. Da die Temperatur nur äusserst wenig geändert wird, bleiben diese Grössen in allen weiteren Betrachtungen konstant. Als Ordinate wählen wir die Temperatur (ϑ), die wir durch die Angaben der Thermobatterie in vier Punkten kennen; sie ist in A_1 und A_2 konstant und

[1]) F. Kohlrausch, Ann. Physik 1, 139. 1900.

gleich, und wir setzen sie konventionell gleich Null. Die Temperaturen in D_1 (Anode) und D_2 (Kathode) beobachten wir als Galvanometerausschlag. Betrachten wir nun die stationäre Temperatureinstellung im einfachsten Falle, wenn der elektrische Widerstand der Zelle vernachlässigt werden kann (keine JOULE-Wärme) und D_1 und D_2 die einzigen Wärmequellen sind (PELTIER-Wärme). Dann erhalten wir im stationären Zustand die Temperatureinstellung $A_1 T_1 T_2 A_2$ mit $D_1 T_1 = D_2 T_2$. Wenn, wie wir es zur Konstruktion des Diagramms

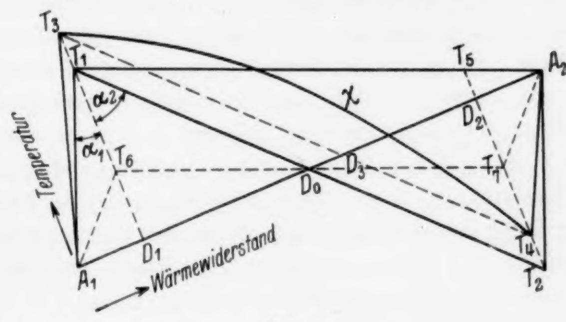


Fig. 2.

gemacht haben, die Temperatur und der Widerstand als bekannt angenommen werden, ist somit der Wärmefluss (w) aus der Wärmequelle gegeben durch:

$$w = \frac{T_1 D_1}{A_1 D_1} + \frac{T_1 D_1}{D_1 D_0} = \operatorname{ctg} \alpha_1 + \operatorname{ctg} \alpha_2 = T_1 D_1 \left(\frac{1}{A_1 D_1} + \frac{1}{D_1 D_0} \right) = \vartheta_m \lambda . \quad (1)$$

Der Wärmefluss ist nämlich proportional der Temperatur der Wärmequelle ($T_1 D_1 = \vartheta$) und proportional der Wärmeleitfähigkeit $\left(\lambda = \frac{1}{A_1 D_1} + \frac{1}{D_1 D_0} \right)$, die auch ausgedrückt werden kann als Summe der ctg der beiden Winkel, die die Temperaturgeraden mit der Ordinate in D bilden. λ und also auch w fallen mit wachsendem Winkel α_2.

Betrachten wir als weiteres Beispiel einen Kalibrationsversuch, in dem wir JOULE-Wärme im Heizer der Anode entwickeln. Die stationäre Temperatureinstellung wird hier z.B. $A_1 T_1 T_5 A_2$ sein. Das Temperaturgefälle in die Lösung ist hier kleiner als im vorhergehenden Falle, und wir erhalten denselben Temperatureffekt in D, wie früher bei kleinerer Wärmeleistung der Quelle. Im ersten Falle ist

$$w_1 = T_1 D_1 \left(\frac{1}{A_1 D_1} + \frac{1}{D_1 D_0} \right),$$

im zweiten

$$w_2 = T_1 D_1 \left(\frac{1}{A_1 D_1} + \frac{1}{D_1 A_2} \right),$$

und da $D_1 A_2 > D_1 D_0$, ist $w_2 < w_1$, d. h. bei gleichem Temperatureffekt in D_1 wächst die Grösse der Fortleitung mit dem Gradienten in D_1 und λ fällt, je weiter D_0 sich von D_1 entfernt.

Um Missverständnissen vorzubeugen sei bemerkt, dass wir im Gegensatz zu einer früheren Bemerkung λ hier als variabel betrachten, weil es sich hier um verschiedene Verteilung des konstanten Totalwiderstandes des Zylinders auf die beiden Wärmequellen handelt.

An diese Betrachtung des stationären Zustandes lässt sich nun auch eine Betrachtung der zeitlichen Einstellung dieses stationären Zustandes anknüpfen. Wenn der endgültige stationäre Zustand $A_1 T_1 D_0 T_2 A_2$ ist, lässt sich erwarten, dass ein Zwischenzustand gegeben sein wird als $A_1 T_6 D_0 T_7 A_2$, d. h., dass für einen bestimmten zu erreichenden Zustand eine Eigenschaft, nämlich λ (oder die Lage von D_0), auch während der Einstellung dieses Zustandes konstant bleibt. Nun haben wir früher und auch jetzt feststellen können, dass die Temperatur sich exponentiell nach einer Gleichung der Form:

$$\vartheta = \vartheta_m (1 - e^{-bt}) \tag{2}$$

mit einer charakteristischen Konstante b einstellt. Dieses müsste im Sinne unseres Diagramms mit der Annahme der Konstanz von λ während der zeitlichen Einstellung der Temperatur zusammenhängen. Dass dies so ist, lässt sich leicht zeigen. Mit der Annahme der Konstanz von λ folgt für die zeitliche Einstellung der Temperatur die Differentialgleichung

$$c \frac{d\vartheta}{dt} = w - \lambda \vartheta, \tag{3}$$

wenn wir die (konstante) effektive Wärmekapazität mit c bezeichnen. Die Integration liefert die Gleichung

$$\vartheta = \frac{w}{\lambda} \left(1 - e^{-\frac{\lambda}{c} t} \right) = \vartheta_m (1 - e^{-bt}),$$

welche für $t = \infty$ zur schon früher gegebenen (1) führt. Zugleich findet auch die Konstanz von b in (2) ihre Aufklärung, sie ist bedingt durch die Konstanz von λ (und c).

Da sich aus der zeitlichen Einstellung der Temperatur nocht leicht die anfängliche Geschwindigkeit dieser Einstellung (v_0) bestimmen lässt, sei hier ihr Zusammenhang mit den anderen Grössen gegeben:

$$v_0 = \left[\frac{d\vartheta}{dt} \right]_{t=0} = \frac{1}{c} w. \tag{4}$$

c ist am leichtesten aus dieser Gleichung zu bestimmen, man braucht nur den absoluten Temperaturwert des Galvanometerausschlages zu berücksichtigen um verträgliche Einheiten zu haben.

Wir sehen also, dass die experimentellen Daten — die zwei Temperaturen, die entsprechenden kinetischen Konstanten b und ein Kalibrationsversuch ausreichen um die Resultate auszuwerten.

Für den Fall, dass Joule-Wärme im Elektrolyten auftritt, stellt die Lösung des Problems auf dem vorgeschlagenen Wege keine weiteren Schwierigkeiten. Es ist klar, dass die Joule-Wärme im Elektrolyten den anodischen Effekt erhöhen und den kathodischen (Wärmeabsorption) erniedrigen wird. Nehmen wir an, dass durch Joule-Wärme die früheren Punkte T_1 und T_2 sich nach T_3 und T_4 verschoben haben, dann ist, die weiteren Folgen des Joule-Effekts nicht berücksichtigend, die Temperaturverteilung $A_1 T_3 D_3 T_4 A_2$. Die Joule-Wärme an sich aber erzeugt eine parabolische Temperaturerhöhung längs des Elektrolyten mit einem Maximum der Erhöhung in der Mitte (Kohlrausch), und der tatsächliche Temperaturverlauf $A_1 T_3 X T_4 A_2$ ist vollständig definiert und nur vom Voltgefälle im Elektrolyten abhängig. Die parabolische Kurve X bildet einen definierten Grenzwinkel der die experimentell messbare Grösse von b bestimmt und weiter den Wert von w nicht beeinflusst, wenn wir auch hier annehmen, dass der Schnittpunkt von X mit $A_1 A_2$ erhalten bleibt. Der eingangs erwähnte angenäherte Charakter der Rechnung besteht darin, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Temperaturgradienten als sehr gross angenommen wird (Konstanz von b), was nicht genau zutrifft und besonders bemerkbar wird, wenn die Joule-Wärme von der Grössenordnung der Peltier-Wärme wird. Endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmewelle wird es bewirken, dass während der Einstellung des stationären Zustandes die Winkel bei T_1, T_2 oder T_3 immer etwas schärfer, bei T_4 aber zeitweilig stumpfer ausfallen werden als sonst zu erwarten.

Hier näher nicht zu beschreibende Beobachtungen dieser interessanten Materialkonstante zeigen, dass unter den benutzten Bedingungen die durch sie bedingten Fehler zu vernachlässigen sind.

Bei der Kalibrierung, da man sie nur mit Joule-Wärme ausführen kann und bei den Peltier-Versuchen bei verschiedener Stromstärke, da hier verschieden grosse Joule-Wärme im Elektrolyten entwickelt wird, werden die b verschieden ausfallen; doch da sie

unabhängig bestimmt werden, lässt sich w absolut berechnen. Wir erhalten im Falle der JOULE-Heizung

$$w_j = R J_j^2 = \lambda_i \vartheta_{m_i} = \frac{v_{0_i}}{c} \tag{5a}$$

und im Falle des PELTIER-Effektes

$$w_\pi = \pi J_\pi = \lambda_\pi \vartheta_\pi = \frac{v_{0\pi}}{c}, \tag{5b}$$

für gleiche ϑ ist dann

$$\pi = \frac{\lambda_\pi}{\lambda_i} \cdot R \cdot \frac{J_i^2}{J_\pi} = \frac{b_\pi}{b_i} \cdot R \cdot \frac{J_i^2}{J_\pi} \tag{6a}$$

und für gleiche v_0

$$\pi = R \frac{J_i^2}{J_\pi} \cdot \tag{6b}$$

Die Konsequenzen der vorgeschlagenen Rechenmethode sollen im nächsten Abschnitt kurz besprochen werden, sie zeigen, wie verhältnismässig gut die ganz verschiedenen Daten unter sich stimmen.

Messergebnisse.

Untersucht wurde der PELTIER-Effekt an der Grenze $Cu | CuSO_4$. Das benutzte $CuSO_4 \cdot 5\, H_2O$ war ein „Reagent"-Präparat von Baker und Adamson. Nur ein Teil der ausgedehnten Messungen wird unten besprochen.

Kalibrationsversuch (Tabelle 1). Bei der Ausführung der Kalibration wurde zugleich Gleichung (1) geprüft, indem die Kalibration in Luft, in Gegenwart des Elektrolyten und auch bei gleichzeitiger Heizung der zweiten Elektrode ausgeführt wurde. Wie zu erwarten, waren die Effekte am grössten im letzten Falle wegen $\alpha_2 = 90°$. Das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante und ϑ_m war konstant.

Tabelle 1. Ein Kalibrationsversuch mit JOULE-Wärme.

Luft	4	10	310	311	150	4·65	
$CuSO_4$. N_2 = 0·018	10	10	272	272	172	4·65	47
$CuSO_4$. N_2 = 0·018	4	17	806	795	172	13·6	139
Beide Heizer . . .	2	10	321	320	146	4·65	

Die wie in früheren Arbeiten berechneten theoretischen Maximaltemperaturen

$$\vartheta_m^1 = \frac{v_0}{b}, \tag{7}$$

aus der Einstellungskonstante (b) und der anfänglichen Geschwindigkeit der Temperaturzunahme, stimmen mit den direkt gemessenen

gut überein. Eine besonders interessante Bestätigung der Gleichung (1) ergab die Beobachtung, dass die auf den Zeitpunkt Null extrapolierte Geschwindigkeit der Temperatureinstellung (v_0) in allen Fällen gleich war. Gleichung (4) erklärt dies, denn v_0 hängt nur von w ab (c ist konstant), nicht aber von λ bzw. b. Diese Beobachtung liess sich auch bei den weiteren PELTIER-Versuchen bestätigen, wo in manchen Fällen der anodische Effekt das dreifache des kathodischen erreicht, und dennoch v_0, natürlich bei gleicher Stromstärke, konstant bleibt.

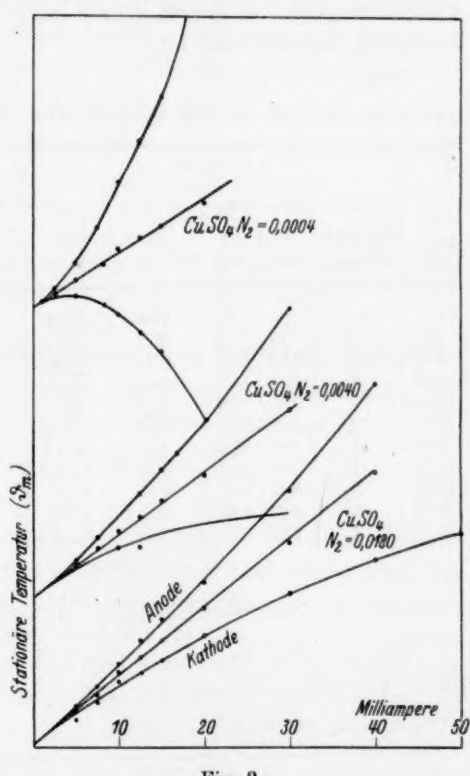


Fig. 3.

Bei JOULE-Heizung nur einer Elektrode geht ein Teil der entwickelten Wärme auch durch die zweite Thermobatterie (Fig. 2 $A_1 T_1 T_5 A_2$). Dieser Effekt Θ wurde beobachtet und ergab 17 % des in der ersten Thermobatterie gemessenen, was mit dem Verhältnis der b gut stimmt. Θ entsprach zugleich dem Temperaturdefekt der einzeln geheizten Elektrode im Vergleich zur gleichzeitigen Heizung beider Elektroden. Es erübrigt sich eigentlich zu erwähnen, dass Kalibrationsversuche bei verschiedener Stromdichte dem JOULE-Gesetz folgten.

$CuSO_4$. $N_2 = 0{\cdot}0180$ (N_2=Molenbruch). Diese nahezu gesättigte Lösung hatte einen kleinen elektrischen Widerstand und Messungen konnten bis zu einer Stromdichte von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm² gemacht werden ohne von JOULE-Wärmestörungen ungünstig beeinflusst zu werden. Tabelle 2 gibt eine ausführliche Übersicht über die erhaltenen Resultate. Man sieht aus ihnen (Fig. 3), dass mit wachsender Stromdichte die anodischen Effekte von einem geradlinigen Verlauf nach höheren und die kathodischen nach niedrigeren Werten

abweichen. Das Mittel der beiden Effekte zeigt aber einen guten geradlinigen Verlauf. Die anodischen und kathodischen Abweichungen von ϑ_m werden auch genau von den entgegengesetzt gerichteten Abweichungen der b-Werte aufgehoben, wenn das Produkt $b\vartheta_m = \frac{w}{c}$ gebildet wird. Dieses äussert sich weiter sehr schön im Umstande, dass v_0 für Kathode und Anode gleich und eine lineare Funktion des Stromes ist.

Tabelle 2. Peltier-Effekte $CuSO_4$. $N_2 = 0{\cdot}0180$.

J_π in Milliamp.	Kathode					Anode				
	Zahl der Messungen	ϑ in mm	ϑ' in mm	b in $10^4 sec^{-1}$	v_0 in mm/sec	Zahl d. Messungen	ϑ in mm	ϑ' in mm	b in $10^4 sec^{-1}$	v_0 in mm/sec
1	14	38	37	255	0·94	14	28·5	330	261	0·79
2·5	5	76	77	255	1·97	5	69	70	255	1·80
5·0	4	128	128	250	3·20	4	136	132	230	3·05
7·5	1	151	172	255	4·40	1	203	205	220	4·50
10·0	8	225	229	260	5·95	8	282	271	218	5·90
12·5	2	250	263	264	6·95	2	362	337	214	7·20
15·0	4	295	306	284	8·70	3	438	434	212	9·20
20·0	3	385	395	304	12·00	3	560	570	210	12·0
30·0	3	527	547	320	17·5	4	874	900	198	17·8
40·0	4	642	685	350	24·0	3	1240	1290	186	27·0
50·0	1	730	753	385	29·0					

Tabelle 3. Peltier-Effekte in $CuSO_4$. $N_2 = 0{\cdot}004$ und $0{\cdot}0004$.

Das negative Zeichen in der 5. Kolonne bedeutet, dass der eigentliche Abkühlungseffekt der Kathode durch Joule-Wärme in eine Erwärmung verwandelt wird.

J_π in Milliamp.	$N_2 = 0{\cdot}004$			$N = 0{\cdot}0004$		
	Zahl der Messungen	ϑ in mm Kathode	ϑ in mm Anode	Zahl der Messungen	ϑ in mm Kathode	ϑ in mm Anode
0·1	5	5·7	2·8			
1·0	8	34·5	27·5	4	21·5	24·5
2·5	4	63·5	67·0	4	34	70·5
5·0	6	109	135	4	44	154·5
7·5	4	146	213	4	26	280
10·0	7	182	288	4	− 20	430
12·5	4	207	369	2	− 82·5	576
15·0	4	232	449	3	−149	723
20·0	4	258	603	2	−384	1120
30·0	11	303	1005			

$CuSO_4$. $N_2 = 0{\cdot}0040$ und $0{\cdot}0004$. Mit steigender Verdünnung wächst der Einfluss der JOULE-Wärme und Messungen müssen bei kleineren Stromdichten gemacht werden. In diesen zwei Bereichen, besonders dem verdünnteren, scheint es sicherer, nur die Regel der Mittelbildung über anodischen und kathodischen Effekt zur Auswertung der Resultate zu benutzen, denn besonders wegen des grossen JOULE-Effektes und der Verzögerung seiner Messung an der Elektrode wird es schwer, v_0 und b zu bestimmen, weil b variabel wird. Darum sind in Tabelle 3 die Messungen für diese Konzentrationen nur im Auszuge gegeben.

Durch Benutzung der Gleichung (6a), wobei für die ausgeglichene Gerade $b_\pi = 0{\cdot}0252$ ist, erhalten wir folgende Werte für den PELTIER-effekt:

Molenbruch des $CuSO_4$	0·0180	0·0040	0·0004
PELTIER-Koeffizient (Volt)	0·233	0·216	0·187
Partielle molare Entropie (cal/Grad)	27·8	25·1	20·7

Die letzte Reihe gibt die partiellen molaren Entropien von Cu^{++}. Diese drei Werte für $\bar{s}$ genügen einer, der klassischen Gleichung für die Mischungsentropie $\bar{s} = s_0 + R \ln N_2$ ähnlichen Gleichung

$$\bar{s} = 35{\cdot}65 + 1{\cdot}91 \ln N_2$$

auffallend gut.

Die Fehlergrenzen der so erhaltenen Resultate sind noch schwer abzuschätzen. Was die eigentlichen Messungen anbetrifft, so stimmen sie oft bis zu 1% überein und einzelne Abweichungen bis zu 4% sind äusserst selten. Wegen der grossen Zahl der Messungen und besonders auch darum, weil die Zahl der beobachteten Grössen die Zahl der unbekannten übertrifft, sollte man dem erhaltenen PELTIER-Koeffizient eine Fehlergrenze von $\pm 1\%$ zuschreiben, wenn nicht noch eine Komplikation hinzukommen würde, die in der Polarisierbarkeit der Cu-Elektrode liegt. Von den gemachten Beobachtungen scheinen folgende sichergestellt zu sein. Konzentrationspolarisation und Nebenreaktionen scheinen die Messungen nicht beeinflusst zu haben. Die eigentliche Polarisation liegt augenscheinlich in den Oberflächeneigenschaften des Metalls. Wenn nämlich bei kleinen Stromdichten JOULE-Effekte im Elektrolyten die stationären Zustände nicht beeinflussen, ist der kathodische Effekt grösser als der anodische und dabei allgemein grösser als zu erwarten. Diese Abweichung ist besonders stark, wenn die Elektrode kurz vorher Anode gewesen ist.

Je öfter nach der Reihe die Elektrode kathodisch belastet wird, desto kleiner wird der kathodische Effekt und desto normaler.

Ein alle gemachten Beobachtungen erklärendes Bild bekommt man, wenn man annimmt, dass die kathodische Belastung eine Oberfläche von feiner Verteilung herstellt, der entgegengesetzte Effekt (Ausgleich der Oberfläche) tritt an der Anode auf. Die Erscheinungen sind nur bei kleinen Stromdichten, besonders bei Messungen, die einer Messung bei höherer Stromdichte und entgegengesetzter Stromrichtung folgen, von Bedeutung.

Den durch diese Unbestimmtheit der Entropie des abgeschiedenen Kupfers entstandenen Fehler schätzen wir auf $\pm 2\%$.

Zusammenfassung.

1. Ein dynamisches Calorimeter mit einer Temperaturempfindlichkeit von $1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Grad/mm und einer Peltier-Wärmeempfindlichkeit von etwa $4{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ Watt/cm^2 : mm wird beschrieben.

2. Die Peltier-Koeffizienten werden mit Hilfe der Beobachtung der zeitlichen Einstellung der stationären Zustände ausgewertet.

3. Die Entropie von Cu^{++} in drei Lösungen von $CuSO_4$ wird berechnet.

Berkeley, Calif., University of California.

Das System Silber—Kupfer—Mangan.

Von

M. Keinert.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 31.)

Es wird ein Überblick über die Konstitution des genannten Dreistoffsystems entwickelt. Es existiert ein Gebiet begrenzter Mischbarkeit der Schmelzen, dessen ungefähre Grenzen festgelegt werden. Im erstarrten Zustande liegen nur zwei Kristallarten vor, nämlich Kupfer—Mangan-Mischkristalle, die nur wenig Silber aufzunehmen vermögen und Silberkristalle mit kleinen Gehalten der beiden anderen Metalle. Diese Kristalle sind veredelbar.

a) Vorbemerkungen.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziele, Untersuchungen über die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den in diesem System auftretenden Kristallphasen anzustellen. Es sind deren, wie späterhin noch ausführlicher beschrieben werden soll, nur zwei, nämlich Kupfer—Mangan-Mischkristalle, die auch gewisse kleine Silbermengen aufzunehmen vermögen und Silber-Mischkristalle mit geringen Gehalten an Kupfer und Mangan.

Vom praktischen Gesichtspunkt aus ist das Interesse an den verschiedenen Legierungen dieses Systems begrenzt.

Die hohe Sprödigkeit der manganreicheren *Cu—Mn*-Kristalle und die Korrosionsgefahr der aus zwei Kristallarten bestehenden Legierungen beschränkt das praktische Interesse auf die kupferreichen *Cu—Mn*-Kristalle und die Legierungen mit Silber als Hauptbestandteil. Fast alle in der Technik gebrauchten Silberlegierungen haben Kupferzusätze und so auch die hier untersuchten. Nun hat aber das Kupfer den Nachteil, nur in sehr begrenzten Mengen in die Silberkristalle einzutreten und nach Überschreitung der Sättigungsgrenze als heterogene Beimengung vorzuliegen, die dem Silber einen unschönen, rötlichen Ton und eine Unbeständigkeit gegenüber sauren Salzlösungen überträgt. Auch vermag Kupferzusatz das Silber nicht wesentlich zu härten. Mangan, Cadmium und Zink dagegen treten

reichlicher in die Silberkristalle ein und verbessern zugleich die mechanischen Eigenschaften, wie die Untersuchungen von F. SAEFTEL und G. SACHS[1]) erwiesen haben.

Nun ist noch von besonderem Interesse die Möglichkeit einer sogenannten Veredelung, Vergütung oder Aushärtung der silberreichen Legierungen. Diese Erscheinung darf heute ihrem Wesen nach als bekannt vorausgesetzt werden[2]).

Da erfahrungsgemäss bei den Veredelungserscheinungen Härte und Festigkeit sehr genau Hand in Hand gehen, und da zur Festigkeitsbestimmung grosse und kostspielige Versuchsstücke gehören, wurde im vorliegenden Fall die Veredelungsprüfung auf die Prüfung der Härte beschränkt.

Zur Konstitutionsaufklärung wurde in erster Linie die von W. GUERTLER entwickelte mikroskopische Methode benutzt. Diese geht davon aus, die mikroskopischen und Ätzeigentümlichkeiten der in den beteiligten binären Systemen auftretenden Kristallarten festzulegen, so dass daran die Kristallarten erkannt werden können, um dann in den ternären Legierungen festzustellen, welche Kristallarten im Gleichgewicht miteinander aufzutreten vermögen. Bekanntlich können dies im Höchstfall immer nur drei sein[3]).

Die abgewogenen Metalle wurden in Tontiegeln unter einer Natrium—Kalium—Bariumchloridschutzdecke zusammengeschmolzen. Die Menge wog jedesmal 50 g. Bei der Rückwaage der fertigen Reguli wurde festgestellt, dass der Abbrand meistens nur etwa 0·1 und höchstens nur 0·4 g betrug. Im allgemeinen konnte also von einer analytischen Kontrolle der Legierungen abgesehen werden.

Der volle vertikale Querschnitt wurde der mikroskopischen Untersuchung unterzogen. Schleifen und Polieren erfolgte in der üblichen Weise. Die Ätzverfahren sind im einzelnen im Text angegeben.

---

[1]) F. SAEFTEL und G. SACHS, Festigkeitseigenschaften und Struktur einiger begrenzter Mischkristallreihen. Z. Metallk. **17**, 155, 258. 294. 1925. [2]) Siehe GUERTLER-LEITGEBEL. Vom Erz zum metallischen Werkstoff. S. 219—225. [3]) Zur Herstellung der Schmelzen wurden verwendet: 1. Chemisch reines Silber von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, 2. Elektrolytkupfer, 3. aluminothermisch gewonnenes, chemisch reines Cupromangan von Th. Goldschmidt mit 30% Mangan, 4. Mangan, aluminothermisch gewonnen, mit einem Gehalt von 0·7% Silicium, 0·35% Aluminium und 0·04% Kohlenstoff.

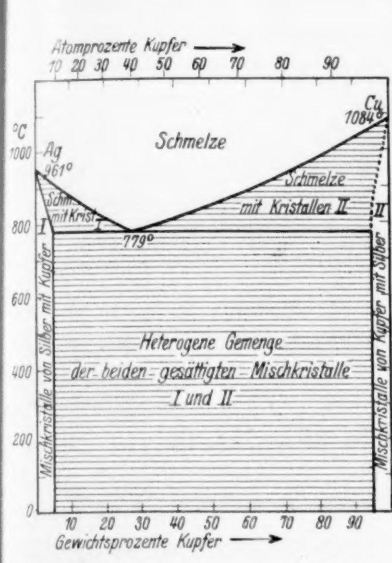


Fig. 1. **Zustandsdiagramm der Silber—Kupfer-Legierungen nach Guertler.**

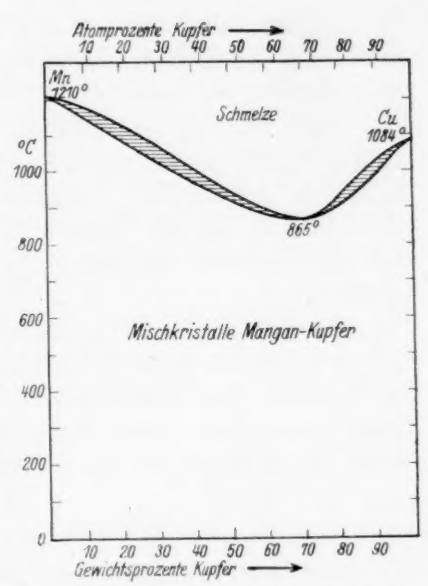


Fig. 2. **Zustandsdiagramm der Kupfer—Mangan-Legierungen nach Guertler.**

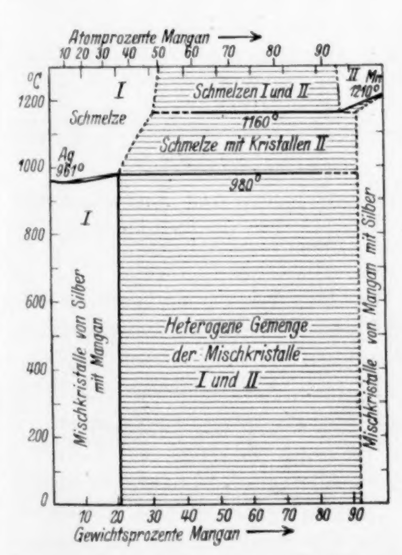


Fig. 3. **Zustandsdiagramm der Silber—Mangan-Legierungen nach Arrivant.**

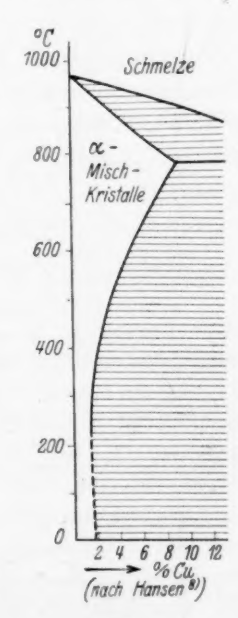


Fig. 4.

Thermische Analyse wurde nur in einigen wenigen Fällen angewendet, um die Angaben der mikroskopischen Beobachtung nachzuprüfen und zu bestätigen.

Nach Klärung der Gesamtsysteme in grossen Zügen und Feststellung derjenigen Kristallarten, die im Gleichgewicht mit den Silberkristallen aufzutreten vermögen, sowie der Sättigungsgrenze der Silberkristalle gegenüber diesen Kristallarten, wurde dann eine Reihe von silberreichen Legierungen zu den Veredelungsversuchen ausgewählt.

Die drei zugrunde liegenden binären Systeme sind im wesentlichen aufgeklärt (siehe die Zustandsdiagramme Fig. 1 bis 3). Ergänzend ist nur hervorzuheben, dass nach neueren Untersuchungen verschiedener Autoren[1]) die Sättigungsgrenze der kupferhaltigen Silberkristalle mit sinkender Temperatur fällt (siehe Fig. 4).

b) Gesamtbild des ternären Systems.

Aus diesem Charakter der drei beschriebenen binären Systeme lässt sich für das ternäre System Silber—Kupfer—Mangan von vornherein folgendes feststellen:

1. im kristallinen Zustand ist das Auftreten von im ganzen nur zwei Kristallarten zu erwarten, und zwar von:

a) Mischkristallen von Kupfer und Mangan in allen Verhältnissen mit begrenzten Silbergehalten,

b) Silberkristallen mit gewissen begrenzten Gehalten an Kupfer und Mangan.

2. im flüssigen Zustand muss sich an das Entmischungsgebiet des binären Systems Silber—Mangan ein Entmischungsgebiet

[1]) W. Fraenkel, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Entmischung übersättigter Mischkristalle. (Ein Beitrag zur Frage der vergütbaren Legierungen.) Z. anorg. Ch. **154**, 386 bis 394. 1926. W. Fraenkel und P. Schaller, Vergütbare Silberlegierungen. Z. Metallk. **20**, 237—243. 1928. A. L. Norbury, The Effect of Quenching and Tempering on the Mechanical Properties of Standard Silver, J. Inst. Met. **39**, 145—172. 1928. Hirose, Diskussion zur Arbeit von A. L. Norbury, J. Inst. Met. **39**, 164. 1928. C. H. Johansson und J. O. Linde, Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsschaubild der Kupfer-Silber-Legierungen, Z. Metallk. **20**, 443—444. 1928. Max Haas und Denzo Uno, Über die Vergütung von Standardsilber, Z. Metallk. **21**, 94—96. 1929. M. Hansen, Die Löslichkeit von Kupfer in Silber, Z. Metallk. **21**, 181—184. 1929.

der ternären Legierungen anschliessen. Zusätze von Kupfer, die ja sowohl in der Manganschmelze wie in der Silberschmelze unbegrenzt auflösbar sind, müssen sich bei ihrem Zusatz zu den entmischten Silber—Manganschmelzen auf diese beiden Schmelzen verteilen, deren gegenseitige Löslichkeit mit wachsendem Kupfergehalt mehr und mehr verbessern und schliesslich vollkommene Mischbarkeit herbeiführen. Im flüssigen Zustand lassen sich also die Legierungen in diejenigen, die im flüssigen Zustand mischbar sind und diejenigen, die in zwei getrennte Schmelzen zerfallen, einteilen.

Die nachstehende Tabelle gibt die untersuchten Schmelzen mit ihren Zusammensetzungen. Zur Feststellung der Mischungslücke und der Verteilung des Kupfers auf die getrennten Schmelzen dienten die Proben 10, 7, 8, 9, 18, 17, 3.

Tabelle 1.

Nr. der Schmelze	Proz. Silber	Proz. Kupfer	Proz. Mangan	Bemerkungen	Fig. Nr.
10	32	10	58	in zwei Schichten zerfallen	
7	27	20	53	Emulsion	7
8	22	30	48	noch deutliche Entmischung	8
9	20	35	45	noch Schlieren erkennbar	
18	60	10	30	kleiner Tropfen *Mn*-reicher Schmelze	
17	50	20	30	kleiner Tropfen *Mn*-reicher Schmelze	
3	35	35	30	vollkommen durchmischt, rein eutektisch	9
16	20	50	30	primäre *Cu*—*Mn*-Kristalle im Eutektikum	
6	4	20	76	völlig homogene *Cu*—*Mn*-Mischkristalle	
5	2	53	45	nahezu homogene *Cu*—*Mn*-Mischkristalle	
4	3	82	15	homogene *Cu*—*Mn*-Mischkristalle	
15	40	50	10	primäre *Cu*—*Mn*-Kristalle im Eutektikum	
14	55	35	10	rein eutektisches Gefüge	
13	70	20	10	Silberkristalle im Eutektikum	
11	80	10	10	primäre Silber-Mischkristalle im Eutektikum	10
1	84	6	10	primäre Silberkristalle mit Eutektikum, nicht homogenisierbar	
2	87	3	10	Silber-Mischkristalle, völlig homogenisierbar	11
12	91	4	5	völlig homogene Silber-Mischkristalle	

Schmelze 10 ist deutlich in zwei Schichten zerfallen. Eine analytische Untersuchung der beiden Schichten ergab:

1. Analyse:		2. Analyse:	
obere Schicht	untere Schicht	obere Schicht	untere Schicht
8·87% Silber	50·53% Silber	9·06% Silber	51·53% Silber
5·44% Kupfer	13·51% Kupfer	5·96% Kupfer	14·25% Kupfer
87·65% Mangan	34·16% Mangan	87·13% Mangan	33·85% Mangan
ausserdem als Verunreinigung des Mangans:			
2·03% Silicium	0·20% Silicium	1·85% Silicium	0·31% Silicium

Die Analysenergebnisse sind in Fig. 5 eingetragen und ergeben dort kleine Dreiecke. Dementsprechend bezeichnen die beiden von Punkt 10 ausgehenden Pfeile die Richtung, in welcher der Zerfall der Schmelze 10 erfolgt ist[1]).

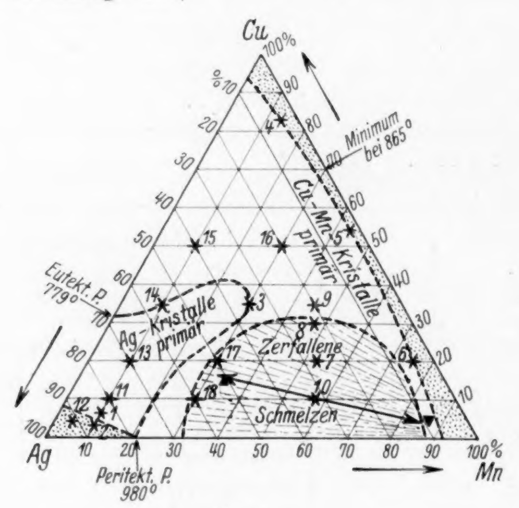


Fig. 5.

[1]) Bei der verhältnismässigen Kleinheit der Proben, die in Anbetracht der hohen Silberkosten nicht zu vermeiden war, kann nicht mit voller Sicherheit behauptet werden, dass die Analysenproben je einer Schicht von Beimengungen der anderen Schicht absolut frei seien. Würde beispielsweise eine Schmelze *a* in Fig. 6 im exakten Gleichgewicht in die Schmelzen *d* und *e* zerfallen, wäre aber beim praktischen Versuch keine völlige Trennung der Schichten möglich gewesen, so ergäbe die Analyse etwa die Punkte *b* und *c*. Diese Punkte können aber nur auf der geraden Verbindungslinie *dae* liegen, und zwar je nach dem Grade des Versuchsfehlers mehr oder weniger von *d* und *e* entfernt. In solchem Falle

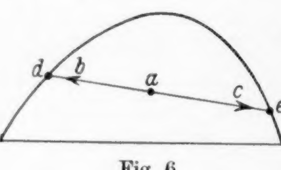


Fig. 6.

Schmelze 7 führte nicht mehr zu einem Zerfall in zwei getrennte Schichten (um ganz sicher zu gehen, wurde eine neue Schmelze hergestellt und diese gevierteilt), wohl aber liess das Photogramm (siehe Fig. 7) deutlich das Vorliegen einer Emulsion erkennen. Dies ist auch durchaus verständlich, denn im Masse wie mit steigendem Kupferzusatz die Zusammensetzungen der beiden Schmelzen einander näher kommen, müssen auch ihre spez. Gewichte sich angleichen und damit

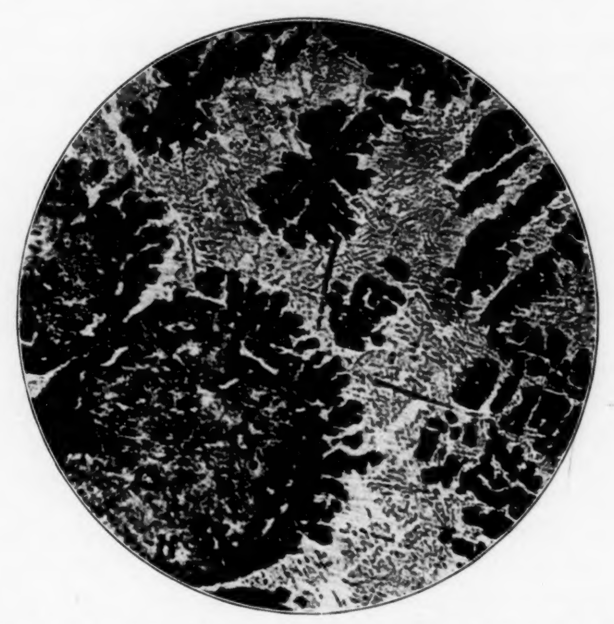


Fig. 7. Schmelze 7, geätzt mit heisser Schwefelsäure, nachgeätzt mit Salpetersäure. Emulgierte cupromanganreiche Tropfen, schwarz geätzt mit kleinen, weissen Silbermengen. Im übrigen helle silberreiche Grundmasse mit primären schwarz geätzten Cupromangandendriten. Vergr. 150 ×.

wird ein Auseinanderfliessen in zwei getrennte Schichten immer schwieriger.

Schmelze 8 zeigte ebenfalls noch deutlich das Vorliegen einer Entmischung im flüssigen Zustand. Es gelang sogar, nahe an der Oberfläche im Schliff einen kleinen, deutlich abgesonderten Tropfen

---

ergeben also die gefundenen Punkte *b* und *c* einerseits ganz einwandfrei die Richtung der Geraden, andererseits aber die Grenze des Entmischungsgebietes mehr oder weniger zu eng.

zu finden. Die Grenzlinie ist in Fig. 8 nach Ätzung mit Kupferammonchlorid wiedergegeben. Analyse der beiden getrennten Flüssigkeiten war hier ebensowenig möglich wie in Probe 7, mangels einer genügenden Absetzung der beiden Schichten voneinander.

Schmelze 9. Auch hier waren noch Andeutungen einer schwachen Entmischung in Form von Schlieren zu erkennen. Wir müssen uns hier unmittelbar an der Grenze des Entmischungsgebietes befinden.

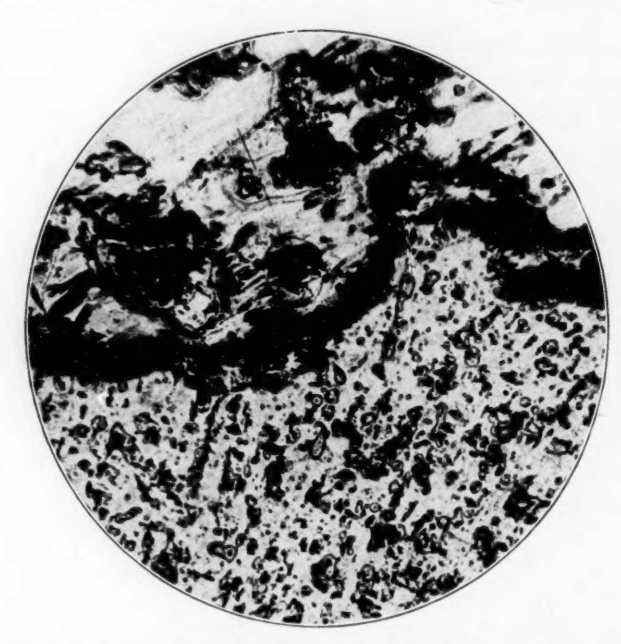


Fig. 8. Schmelze 8, geätzt mit Kupferammonchloridlösung. Grenze eines entmischten Tropfens. Oben brüchiges Kupfer-Mangan, fast ohne freies Silber. Unten weisse Grundmasse mit kleinen Körnern von Kupfer-Mangan. Alles Schwarze sind grosse und kleine Hohlräume. Vergr. 200 ×.

Diese Tatsachen zusammen mit dem mikroskopischen Befund der Schmelzen 18, 17, 3 zeigen, dass das Entmischungsgebiet die Punkte 18 und 17 noch mit umfassen muss, aber nicht 3 und 9 und dass die Grenze zwischen den Schmelzen 8 und 9, sowie durch die Analysenpunkte der Zerfallsprodukte der Schmelze 10 hindurchgehen muss. Wir erhalten also ungefähr die im Diagramm (Fig. 5) angedeutete Kurve.

Bezüglich der Erstarrungsvorgänge war von vornherein folgendes zu erwägen: Es gibt in diesem System nur zwei Kristallarten, nämlich

die Kupfer—Mangan-Mischkristalle und die Silber-Mischkristalle. Es kann demnach in dem ternären System nur zwei Liquidusflächen geben, welche diesen beiden eben genannten Kristallarten entsprechen. Diese beiden Flächen müssen sich in einer kontinuierlichen Raumkurve schneiden, und diese Raumkurve muss kontinuierlich vom Liquiduspunkt des peritektischen Gleichgewichtes bei 980° C im System Silber—Mangan nach dem eutektischen Liquiduspunkt bei 779° C im System Silber—Kupfer hinüberführen.

Wie diese Kurve läuft, ist von vornherein nicht zu sagen, kann vielmehr nur durch die mikroskopischen Beobachtungen festgestellt werden.

In Betracht für die in Rede stehenden Feststellungen kommen Schmelzen 9, 16, 3, 17, 18, 15, 14, 13 und 11.

Es zeigte sich, dass die Schmelzen 14, 3 und 17 (letztere allerdings abgesehen von den kleinen eingeschlossenen manganreichen Tröpfchen) ziemlich genau eutektisches Gefüge haben. Zur Veranschaulichung diene das in Fig. 9 gegebene Gefüge der Schmelze 3.

Das Gefüge dieser Schmelze zeigt reines Eutektikum der beiden Kristallarten Silber einserseits und Kupfer—Mangan andererseits. Legt man durch die entsprechenden Punkte die eutektische Kurve (siehe Fig. 5), so fällt ihr eigentümlich gewundener Verlauf auf. Dies wird aber verständlich, wenn man daran denkt, dass die Liquiduskurve des Systems Mangan—Kupfer ein tiefes Minimum bei 70% Kupfer und 865° C (siehe Fig. 5) besitzt, welches bewirkt, dass die gesamte Erstarrungsfläche der Kupfer—Mangankristalle im ternären System eine tiefe Einsenkung haben muss zwischen den beiden Erhebungen, die zu den Schmelzpunkten des Kupfers und des Mangans hinaufführen.

Es ist nun ohne weiteres klar, dass die Schmelzen 18, 9, 16 und 15 primäre Mangan—Kupferkristalle in dem Eutektikum und die Schmelzen 13 und 11 primäre Silber-Mischkristalle in demselben Eutektikum zeigen müssen (vgl. Fig. 5). Ein Beispiel für die erste Gruppe ist die bereits erwähnte Fig. 7 der silberreicheren Anteile der bereits geschilderten Emulsion der Schmelze 7. Sehen wir von den dunklen, manganreichen Tropfen ab, so erkennen wir in der übrigen Substanz der Schmelze 7 primäre schwarze Mangandendriten in der eutektischen Grundmasse. Dieselben schwarzen Dendriten sind auch von der Peripherie der emulgierten Tropfen aus in die Masse hingewachsen.

Ganz ebenso sehen wir auch in dem silberreicheren Tropfen, der in der Schmelze 8 gefunden wurde, primäre Mangankristalle in diesem Eutektikum.

Ein Beispiel für die Silber-Primärkristalle auf der anderen Seite der Schmelzkurve gibt uns Fig. 10 der Schmelze 11. Man erkennt in dendritischer Anordnung die primär ausgeschiedenen, reichlichen Silber-Mischkristalle in dem Eutektikum, das dieselbe Art hat wie dasjenige, das uns in so typischer Form die Schmelze 3 in Lichtbild 9 zeigte.



Fig. 9. Schmelze 3, geätzt mit konz. Salzsäure. Eutektikum aus Silbermischkristallen und Kupfer—Mangan-Kristallen. Vergr. 200 ×.

Aufschluss über die Grenzen der Aufnahme von Silber in die *Cu—Mn*-Mischkristalle geben uns die Schmelzen 4, 5 und 6 der Tabelle 1.

Damit erscheint die Sättigungsgrenze der Kupfer—Mangankristalle gegenüber Silber, die ja praktisch ohne Bedeutung ist, hinreichend genau festgelegt. Silber löst sich somit in den Mischkristallen noch weniger als in Kupfer oder Mangan einzeln, denn während die Löslichkeit des Silbers in Kupfer 6% beträgt und im Mangan auf 7% geschätzt wird, sind nach Fig. 5 in etwa 50%igem Cupro—Mangan

nicht einmal 2 % löslich. Der Silbergehalt kann also die genannten Mischkristalle nur wenig beeinflussen. Es ergibt sich somit, dass diejenigen Kristalle, welche neben den Silberkristallen auftreten, wenn wir deren Sättigungsgrenze überschreiten, im wesentlichen Cupro—Mangan sind mit einem Silbergehalt, der nicht genügt, um sie chemisch wesentlich zu verändern. Nur wenn viel Silber in die Kupfer—Mangankristalle einträte, könnten diese merklich edler werden und ihre Anwesenheit neben Silberkristallen in den silberreichen Legierungen unbedenklich sein.

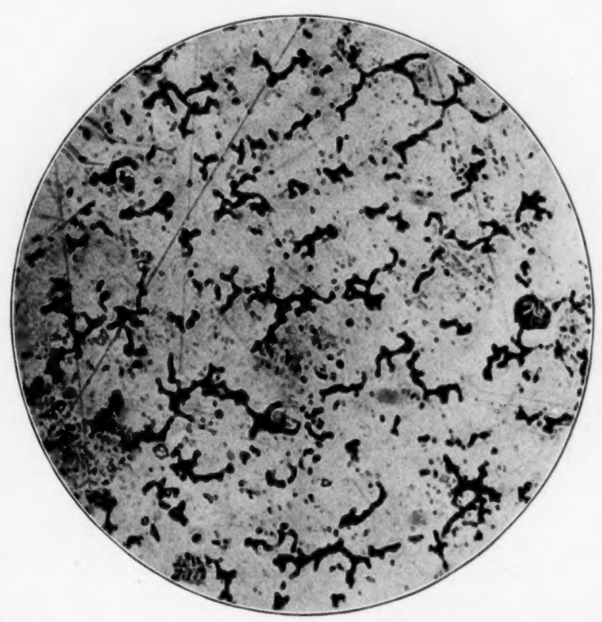


Fig. 10. Schmelze 11, geätzt mit 10 % iger Salzsäure. Zonige Silberkristalle mit eutektischen Beimengungen von Kupfer—Mangan. Vergr. 150 ×.

Der Klärung der Silberecke dienen die Schmelzen 11, 1, 2 und 12.

Schmelze 11 zeigte, wie schon in Fig. 10 zu sehen war, reichliches Eutektikum. Ausserdem treten die Zonen stark hervor. Um den Schliff zu homogenisieren, wurde er 12 Stunden lang auf 700° C erhitzt. Danach kann an dem Verschwinden der Zonen das erfolgte Homogenisieren, d. h. die Absättigung der Silberkristalle an Kupfer und Mangan erkannt werden, doch ist trotz der Gleichgewichtseinstellung immer noch reichlich heterogene Substanz geblieben. Die Sättigungsgrenze ist hier also schon erheblich überschritten.

Da die Schmelzen 2 und 12 (vgl. Fig. 11) von vornherein oder nach entsprechendem Ausglühen völlig homogen sind, nicht dagegen die Schmelze 1, ergibt sich, dass die Sättigungsgrenze der Mischkristalle des Silbers mit Kupfer- und Manganzusatz oberhalb des Punktes 12 und zwischen den Punkten 1 und 2 hindurchlaufen muss, womit deren Verlauf zunächst genügend genau eingegrenzt erscheint.

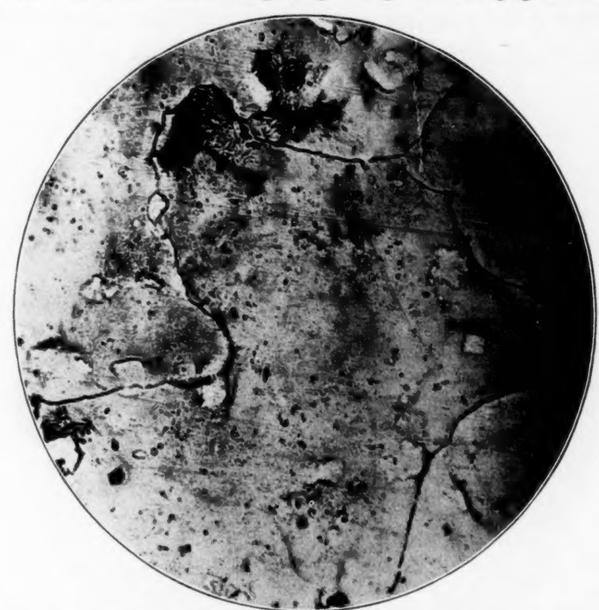


Fig. 11. Schmelze 2, geätzt mit Kaliumcyanid. Homogene Silber-Mischkristalle mit kleinen Segregatausscheidungen. Vergr. 50 ×.

Da die Homogenisierungsversuche, die der Fig. 11 zugrunde liegen, bei 650° C bzw. 700° C gemacht wurden, beziehen sich die beobachteten Sättigungsgrenzen auf diese Temperaturen. Verringert sich die Sättigungsgrenze mit fallender Temperatur, so muss sich dies in den Proben, die ja langsam gekühlt wurden, durch Segregatbildung äussern. In der Kälte muss also die Sättigungsgrenze tiefer angenommen werden, und die beobachtete Sättigungsgrenze, die in Fig. 5 eingetragen ist, bezieht sich auf die Temperatur von 700° C.

c) Veredelungsversuche mit den Silberkristallen.

Nachdem nunmehr die Sättigungsgrenze der kupfer- und manganhaltigen Silberkristalle hinreichend festgelegt war, konnte dazu übergegangen werden, die Veredelbarkeit dieser Kristalle zu untersuchen.

Hierfür standen zur Verfügung die bereits erwähnten Proben 12 und 2, und es wurden noch drei Legierungen mit den unten gegebenen Zusammensetzungen als Probe 19, 20 und 21 mit hinzugezogen, nachdem sie sorgfältig durch Ausglühen bei 800° C homogenisiert waren.

Diese drei Proben hatten im homogenisierten, langsam gekühlten Zustand die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Härtewerte. Dann wurden sie gemeinsam auf 750° C erhitzt und abgeschreckt. Dabei ergaben sich die Werte der zweiten Spalte. Endlich wurde 2, 5, 10 und 20 Stunden bei 280° C gealtert.

Nr. der Probe	Prozent Silber	Prozent Kupfer	Prozent Mangan
19	92·5	7·5	—
12	91	4	5
2	87	3	10
21	83	2	15
20	80	—	20

Nr. der Probe	Härtewerte					
	homogenisiert	abgeschreckt	nach der Alterung bei 280° C			
			2 Std.	5 Std.	10 Std.	20 Std.
19	56	50	103	100	96	89
12	54	51	88	95	90	85
2	53	50	63	75	82	70
21	48	49	53	58	63	54
20	45	47	48	47	47	47

Das Gesamtergebnis der Untersuchungen am System Silber—Kupfer—Mangan stellt sich also nunmehr dar wie folgt:

1. Die Entmischung im flüssigen Zustand erstreckt sich nicht auf Legierungen mit weniger als 30% Mangan.

2. Alle Legierungen mit mehr als 80% Silber (und auch vielfach darüber hinaus) zeigen primäre kupfer- und manganhaltige Silberkristalle in einem Eutektikum dieser Kristalle mit Kupfer—Mangan-Mischkristallen.

3. Die Sättigungsgrenze läuft von einem Gehalt von 9% Kupfer bei reinem Kupferzusatz zu einem Gehalt von 20% Mangan bei reinem Manganzusatz ziemlich geradlinig hinüber.

4. Die Härte (und somit auch die sonstigen mechanischen Eigenschaften) der Legierung im Gebiet des Sättigungsgehaltes der Silberkristalle lässt sich durch Wärmebehandlung weitgehend beeinflussen, womit bewiesen ist, dass diese Veredelung durchführbar ist.

Die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse des Jods.

Von

E. Angelescu und V. D. Popescu.

(Eingegangen am 6. 7. 31.)

Es wurde versucht, aus den Fehlern der Thiosulfattitration des Jods in schwach alkalischer Lösung die Konzentration der unterjodigen Säure und des Jods zu bestimmen und daraus die Gleichgewichtskonstante der Jodhydrolyse zu berechnen. Innerhalb bestimmter Grenzen der Jodidkonzentration werden befriedigende Werte für die Hydrolysenkonstante des Jods gefunden.

Die Hydrolyse des Jods [illegible] wässeriger Lösung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$J_2 + HC[illegible] \rightleftarrows JOH + J' + H^{\cdot}. \qquad (1)$$

Sie führt zu einem [illegible]ichgewichtszustand und kann erklärt werden durch eine ele[illegible]ytische Dissoziation des Jods nach

$$J_2 \rightleftarrows J' + J^{\cdot}. \qquad (2)$$

Das Vorliegen einer solchen Dissoziation ist von E. SULLI[illegible][1], P. WALDEN[2]) und A. SKRABAL[3]) bestätigt worden und hat ihre U[illegible] vor allem in dem basischen Charakter der unterjodigen Säure.

Die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (1) wurde von [illegible]schiedenen Autoren bestimmt, doch stimmen die erhaltenen Werte untereinander nicht überein. W. C. BRAY[4]) bestimmte die Konstante durch Leitfähigkeitsmessungen an wässerigen Jodlösungen bei 25° und fand den Wert $3 \cdot 10^{-13}$. Grössenordnungsmässig stimmt dieser Wert wohl mit den von A. SKRABAL[5]) aus Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit erhaltenen (zwischen $K\ 10^{-12}$ bis 10^{-13}) gut, mit den Werten von R. LUTHER und G. V. SAMMET[6]) und G. V. SAMMET[7]) ($K\ 10^{-8}$ bis 10^{-10}) dagegen gar nicht überein.

Wir haben nun versucht, von anderen Überlegungen ausgehend zu einer Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Jodhydrolyse zu kommen. Aus Gleichung (1) geht hervor, dass sowohl eine Vermehrung der Jodionen wie auch der Hydroxylionen die Konzentration

---

[1]) E. SULLIVAN, Z. physikal. Ch. **28**, 523. 1899. [2]) P. WALDEN, Z. physikal. Ch. **43**, 385. 1903. [3]) A. SKRABAL, Monatsh. Ch. **28**, 319. 1907. [4]) W. C. BRAY, J. Am. chem. Soc. **32**, 932. 1910; **33**, 1485. 1911. W. C. BRAY und E. L. CONOLLY. [5]) A. SKRABAL, Monatsh. Ch. **33**, 99. 1912. [6]) R. LUTHER und G. V. SAMMET, Z. Elektrochem. **11**, 293. 1905. [7]) G. V. SAMMET, Z. physikal. Ch. **53**, 641. 1905.

der unterjodigen Säure herabsetzt. Nun erhöht aber die in alkalischer Lösung vorhandene unterjodige Säure das Oxydationspotential dieser Jodlösungen. Die unterjodige Säure verursacht bei der Jodtitration mit Thiosulfat falsche Resultate. In saurer Lösung führt die Oxydation des Thiosulfats zum Tetrathionat:

$$2\,S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2\,J'. \tag{3}$$

Dagegen entsteht in alkalischer Lösung Sulfat nach

$$S_2O_3'' + 4J_2 + 10\,OH' = 2SO_4'' + 8J' + 5H_2O. \tag{4}$$

Topf[1]) hat als einer der ersten darauf hingewiesen, dass die Jodtitration mit Thiosulfat in alkalischer Lösung durch Reaktion (4) gefälscht wird. In der Folge haben dan viele Autoren[2]) gezeigt, dass in alkalischer Lösung Thiosulfat direkt u Sulfat oxydiert wird. Dass in stark alkalischer Lösung die Reaktio (4) quantitativ wird, hat vor allem E. Abel[3]) festgestellt. Schliessl h hat J. M. Kolthoff[4]) in einer Untersuchung der Reaktion des iosulfats mit Jod gezeigt, dass die Titrationsfehler selbst bei einer kleinen Hydroxylionenkonzentration unter gewissen Umständen r beträchtlich werden kö

us den Gleichungen (3) und (4) sieht man, dass bei der üblichen tion des Thiosulfats zu Tetrathionat die Molzahlen von verntem Jod und Thiosulfat sich wie $^1/_2$:1, bei der Oxydation nach chung (4) dagegen wie 4:1 verhalten. Da die Oxydation nach (3) lurch freies Jod, die nach (4) aber durch die unterjodige Säure bewirkt wird, können demnach die Fehler bei der Thiosulfattitration von Jod in alkalischen Medien als Mass für die in diesen Lösungen vorhandene Menge unterjodiger Säure angesehen werden. Es sei nun T das Ergebnis einer Titration in saurer Lösung, also die Gesamtmenge des angewandten Jods und T' das Titrationsergebnis in alkalischer Lösung, also die dem Jod plus unterjodiger Säure äquivalente Thiosulfatmenge. Dann kann man zwischen dem noch vorhandenen freien Jod (x) und dem gebildeten Hypojodit (y) folgende Gleichungen aufstellen:

$$x - 2\,y = T$$

$$x - \frac{y}{4} = T'.$$

---

1) Topf, Z. anal. Ch. **26**, 137. 1887. 2) J. P. Batey, The Analyst **36**, 132. (Chem. Ztrblt. **1911**, I, 1555). O. E. Schupp jr., Science **65**, 284. (Chem. Ztrblt. **1927**, II, 298). P. Carré, C. r. **186**, 436. 1928. 3) E. Abel, Z. anorg. Ch. **74**, 395. 1912. 4) J. M. Kolthoff, Z. anal. Ch. **60**, 341. 1921. Massanalyse **2**, 339. 1928.

In der ersten Gleichung setzen wir $2y$, weil beim Ansäuern jedes Molekül unterjodiger Säure noch 1 Atom Jod frei macht, so dass das in saurer Lösung vorhandene, dem Hypojodit entsprechende Jod gleich $2y$ ist. Die zweite Gleichung errechnet sich nach

$$S_2O_3'' + 4JO' + 2OH = 2SO_4'' + 4J' + H_2O, \quad (4')$$

welche Formel in der Tat der Gleichung (4) entspricht.

Mit Hilfe der beiden Gleichungen kann man nun x (das freie Jod) und y (das Hypojodit) berechnen:

$$x = \frac{8T' - T}{7}; \quad y = \frac{4(T - T')}{8}.$$

Man könnte gegen dieses Verfahren vielleicht einwenden, dass das Titrationsergebnis nicht mehr den wirklichen anfänglichen Gleichgewichtskonzentrationen des Jods und der unterjodigen Säure entspricht, da ja wegen des verschieden schnellen Verbrauchs des Thiosulfats für Jod und unterjodige Säure dieses Gleichgewicht gestört wird und sich nun im Verlauf und nach Massgabe des Thiosulfatzusatzes immer von neuem einstellen könnte. Wir fanden aber, dass bei sehr schneller Titration übereinstimmende Resultate erhalten werden. Weiterhin spricht für die Zulässigkeit unserer Methode, dass man zeigen kann, dass sich das Hydrolysengleichgewicht nur langsam einstellt. Titriert man nämlich Thiosulfat mit Jod, indem man die Jodlösung in die alkalische Thiosulfatlösung einfliessen lässt, so erhält man exakte Werte; da die Reaktion des Jods mit dem Thiosulfat schneller erfolgt als die Hydrolyse des Jods, wird alles Thiosulfat in Tetrathionat übergeführt. Diese Tatsache wurde von J. M. Kolthoff[1]) und A. Berthoud und W. E. Berger[2]) gefunden und ist von uns in zahlreichen Versuchen bestätigt worden.

Wir haben nun das angegebene Verfahren zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Hydrolyse des Jods benutzt. In den Versuchen wurde die Ausgangskonzentration des Jods konstant gehalten und die Konzentration des zugesetzten Kaliumjodids variiert. Die Lösungen wurden mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht. Das Natriumbicarbonat wirkt zugleich als gute Puffersubstanz und gewährleistet die konstante Wasserstoffionenkonzentration. Die Bestimmungen wurden bei 20° und bei 30° ausgeführt, die erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabellen angegeben. Als Konzentrationen

---

[1]) J. M. Kolthoff, Massanalyse **2**, 341. 1928. [2]) A. Berthoud und W. E. Berger, J. Chim. physique **25**, 562. 1928.

sind die gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen in Molen pro Liter angesetzt. Bei der Jodionenkonzentration haben wir die durch die Bildung der unterjodigen Säure entstehende Jodidmenge berücksichtigt, der unvollständigen Dissoziation des Jodids jedoch nicht Rechnung getragen. Die Gleichgewichtskonstante wurde berechnet nach

$$\frac{[JOH]\cdot[J']}{J_2}=\frac{K}{H^{\cdot}}.$$

Tabelle 1. Die Hydrolyse des Jods bei 20°.
Anfangskonzentrationen: $[J_2]=0{\cdot}01667$; $[NaHCO_3]=0{\cdot}635$.

$[KJ]=[J']$	$[JOH]$	$[J_2]$	$\frac{K}{[H^{\cdot}]}$
0·1627	0·002036	0·01463	0·0227
0·2124	0·001620	0·01505	0·0227
0·2623	0·001296	0·01537	0·0227
0·3225	0·001237	0·01543	0·0256
0·4628	0·000836	0·01583	0·0244
		Mittel:	0·0236

Tabelle 2. Die Hydrolyse des Jods bei 30°.
Anfangskonzentrationen: $[J_2]=0{\cdot}01667$; $[NaHCO_3]=0{\cdot}635$.

$[KJ]=[J']$	$[JOH]$	$[J_2]$	$\frac{K}{[H^{\cdot}]}$
0·2146	0·003810	0·01286	0·0625
0·3235	0·002190	0·01448	0·0500
0·4639	0·001900	0·01476	0·0588
		Mittel:	0·0571

Man sieht aus den Tabellen, dass, insbesondere bei 20°, der Quotient $\frac{K}{[H^{\cdot}]}$ recht konstant ist. Kennt man nun die Wasserstoffionenkonzentration, so kann man die Hydrolysenkonstante berechnen. Wir fanden das p_H der 0·635 mol. Bicarbonatlösung zu 8·5 bei 20° und zu 8·6 bei 30°. Damit erhält man für K die Werte:

$$K_{20}=0{\cdot}74\cdot10^{-10};\quad K_{30}=1{\cdot}43\cdot10^{-10}.$$

Der Grössenordnung nach stimmt dieser Wert mit dem von R. Luther und G. V. Sammet (loc. cit.) gefundenen überein.

Aus den gefundenen Gleichgewichtskonstanten haben wir mit der van 't Hoffschen Reaktionsisochore die Wärmetönung der Jodhydrolyse berechnet und dafür gefunden

$$Q_V=-11700\text{ cal (bei }25°).$$

Bei ABEGG (IV, 2, S. 518) findet man für diese Wärmetönung den Wert −14400 cal angegeben.

Wir glaubten nun, dass der Unterschied zwischen der von BRAY gefundenen und der von uns ermittelten Hydrolysenkonstante auf die Konzentration des Kaliumjodids zurückzuführen sei. Auch bei der Reaktion zwischen J_2 und J' hat man schon grosse Schwankungen der Gleichgewichtskonstanten mit der Konzentration des Kaliumjodids festgestellt. Um unsere Vermutung zu prüfen, bestimmten wir nun die Gleichgewichtskonstante unter solchen Bedingungen, die mit der Arbeitsweise von BRAY vergleichbar sind, d. h., ausgehend von einer wässerigen Jodlösung, die ausser den durch die hydrolytische Spaltung des Jods erzeugten keine weiteren Jodionen enthielt. Die Titration wurde dabei mit 0·01 norm. Thiosulfatlösung vorgenommen, da diese Jodlösungen sehr verdünnt waren. Bei 20° erhielten wir folgende Resultate (in Molen pro Liter):

$$[JOH] = 0{\cdot}000185; \quad [J'] = 0{\cdot}000185; \quad [J_2] = 0{\cdot}000715; \quad \frac{K}{[H^{\cdot}]} = 0{\cdot}000048.$$

Da nun $p_H = 8{\cdot}5$ ist, berechnet sich K zu

$$K = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-13} \text{ (bei } 20^\circ\text{)}.$$

Dieser Wert deckt sich mit dem von BRAY aus Leitfähigkeitsmessungen des Jodwassers erhaltenen und es zeigt sich also, dass die Gleichgewichtskonstante der Jodhydrolyse in der Tat sich mit der Konzentration der Jodionen ändert. Nur bei so grossen Jodidmengen, wie wir sie anwandten (von 0·15 bis 0·46 Mol/Liter), erhält man konstante Werte und selbst dann zeigt sich noch manchmal ein leichter Gang der Konstanten (siehe Tabelle 1).

Zusammenfassung.

Man kann die Gleichgewichtskonstante der Jodhydrolyse bestimmen, indem man als Mass der Konzentrationen von Hypojodit und Jod die Fehler der Titration mit Thiosulfat in alkalischer Lösung benutzt. Die Konstante ist bei grossen Kaliumjodidkonzentrationen in der Grössenordnung 10^{-10}, ein Wert, der mit dem von LUTHER und SAMMET gefundenen übereinstimmt, während sie bei kleinen Jodidkonzentrationen sich in Übereinstimmung mit einem von BRAY gemessenen Wert zu $1{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$ ergibt. Die Wärmetönung der Hydrolyse des Jods wurde bei 25° zu −11700 cal nach der VAN'T HOFFschen Isochore berechnet.

Bukarest, Institut für Agrikulturchemie der Universität.

Gestalt der Teilchen in Hydrosolen von *Na*-Oleat.

Von

P. A. Thiessen und E. Triebel.

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 31.)

Die kolloiden Partikeln in Hydrosolen von *Na*-Oleat erweisen sich bei der Untersuchung auf Strömungsdoppelbrechung als stäbchenförmig. Der Gang der Doppelbrechung bei Variation der äusseren Bedingung steht mit diesem Befund im Einklang. Eine Eigendoppelbrechung, die der erzwungenen Doppelbrechung überlagert ist, erweist die Teilchen als kristallin.

Im Rahmen einer Untersuchung über die Sol-Gelumwandlung am *Na*-Oleat, einem System mit chemisch genau definiertem Teilchenmaterial und charakteristischen Umwandlungen, waren wir vor die Notwendigkeit gestellt, zunächst Aufschluss zu gewinnen über die Gestalt der Teilchen in Hydrosolen dieses Körpers. Dazu wurden die betreffenden Sole unter äusserlich veränderten Bedingungen auf das Auftreten erzwungener Doppelbrechung untersucht.

Man durchstrahlt dabei das Sol in planparalleler dünner Schicht mit polarisiertem Licht und lässt gleichzeitig auf die Teilchen eine richtende Kraft einwirken[1]). Dann durchsetzt das polarisierte Licht ein Sol mit kugeligen oder würfelförmigen Teilchen ohne Veränderung der Schwingungsrichtung; dagegen erfolgt in einem Sol mit anisodimensionalen Teilchen, die durch eine richtende Kraft in bestimmter Weise geordnet werden, Doppelbrechung. Vorausgesetzt ist dabei, dass Dicke und Abstände der anisodimensionalen Teilchen klein sind im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichts. Die richtende Kraft kann erzeugt werden durch ein Magnetfeld, durch ein elektrisches Feld oder dadurch, dass man das Sol laminar durch ein enges Rohr strömen lässt. Wir wählten das Strömungsverfahren.

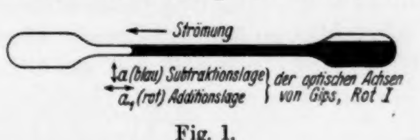


Fig. 1.

Zwecks einer Vororientierung wurde in den kapillar ausgezogenen Teil eines Glasrohres (Fig. 1) ein Quantum eines 18% igen hochviscosen

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 552ff.

Na-Oleathydrosols aufgesaugt und danach das Rohr an den beiden weiten Enden abgeschmolzen. Erhitzte man eine der Erweiterungen und brachte man darauf das Röhrchen mit seinem kapillaren Teil im Polarisationsmikroskop in eine 45°-Lage zwischen gekreuzten Nicols, so war im Innern des kapillaren Röhrchens das Gesichtsfeld aufgehellt, der Inhalt des Röhrchens zeigte also Doppelbrechung. Es handelt sich hier um eine Art „eingefrorene" Strömungsdoppelbrechung, wie sie z. B. gedehnte Gele mit anisodimensionalen Teilchen zeigen, d. h. eine Strömungsdoppelbrechung, die nach dem Aufhören des Strömens wegen der hohen Viscosität des Systems nicht wieder oder nur sehr allmählich zurückgeht.

Hielt man das Röhrchen eine Zeitlang über heissen Wasserdampf und beobachtete danach wieder im Polarisationsmikroskop, so blieb das Gesichtsfeld zunächst dunkel: durch die bei der hohen Temperatur erhöhte Molekularbewegung waren die vorher gerichteten Partikeln desorientiert und wahrscheinlich auch in kleinere Stücke aufgeteilt worden. Beim Abkühlen unter dem Mikroskop hellte sich das Gesichtsfeld allmählich wieder auf, vor allem, wenn man die eine der lufthaltigen Erweiterungen stärker kühlte und dadurch das Strömen des Inhaltes der Kapillare in einer bestimmten Richtung begünstigte. Bald war so die ursprüngliche Doppelbrechung wieder hergestellt.

Liess man das Röhrchen längere Zeit, etwa 24 Stunden, bei möglichst konstanter Zimmertemperatur liegen, möglichst geschützt vor Luftströmungen, und betrachtete es dann wieder im Polarisationsmikroskop, so war stellenweise eine Desorientierung eingetreten. Das Gesichtsfeld war hell und dunkel gefleckt. In den hellen Bezirken war die Orientierung der Teilchen zueinander und zur Röhrchenachse erhalten geblieben (Schwarmbildung).

Das Vorzeichen der Doppelbrechung konnte mit Hilfe eines Gipsblättchens ermittelt werden. Ohne Gips war die Farbe des aufgehellten Kapillarlumens eine Nuance von Grau. In Kombination mit dem Gipsblättchen Rot I erhielt man eine gelbe Farbe, wenn Röhrchenachse und optische Achse des Gipsblättchens der Richtung nach zusammenfielen (Additionslage in bezug auf die Strömungsrichtung). Eine blaue Farbe trat auf, wenn die Richtungen der Röhrenachse und der optischen Achse des Gipses Rot I senkrecht aufeinander standen (Subtraktionslage in bezug auf die Strömungsrichtung). Da im Falle reiner Stäbchendoppelbrechung das umgekehrte Verhalten zu erwarten gewesen wäre — in der Additionslage blau, in der Subtraktionslage

gelb —, so muss man annehmen, dass sich hier der an und für sich immer positiven reinen Strömungs-Stäbchendoppelbrechung[1]) eine negative Eigendoppelbrechung der Seifenmicelle überlagerte[2]). Demnach sind die Partikeln kristallin. Auch in den folgenden Messungen der Strömungsdoppelbrechung bei *Na*-Oleatsolen mit einem Quarzkeilkompensator war der Sinn der Doppelbrechung stets ein negativer.

Weiterhin wurde die Strömungsdoppelbrechung von *Na*-Oleatsolen in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen untersucht, in ähnlicher Weise wie es H. Freundlich, Stapelfeld und Zocher[3]) bei V_2O_5-Solen ausführten. Die von uns benutzte Versuchsanordnung zeigt Fig. 2.

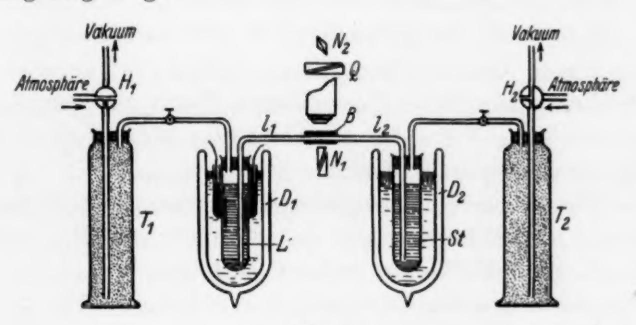


Fig. 2.

Die Gefässe *L* und *St* waren weite Reagensgläser aus Jenaer Glas, die durch Marken mit einer Volumenteilung von je 2 cm³ versehen waren. Die zu untersuchende Seifenlösung wurde zunächst in das Gefäss *L* eingefüllt, wo gleichzeitig zwischen platinierten *Pt*-Elektroden die Leitfähigkeit[4]) gemessen werden konnte. Zur Beobachtung der Strömungsdoppelbrechung liess man das Sol aus *L* durch die unter dem Polarisationsmikroskop befindliche Beobachtungskammer *B* in das Gefäss *St*, und von da wieder zurückströmen. Die Druckdifferenz zur Erzeugung der Strömung war gegeben durch die Differenz des Atmosphärendruckes gegenüber einem messbar verminderten Druck. Dazu wird zunächst ein grosses Vakuumgefäss auf einen bestimmten, am Manometer ablesbaren Unterdruck ausgepumpt.

---

[1]) Der Nachweis, dass überhaupt eine Strömungsdoppelbrechung an dem beschriebenen Effekt beteiligt ist, wurde geführt durch die Feststellung der Abhängigkeit der Stärke der Doppelbrechung von der Strömungsgeschwindigkeit (siehe unten).

[2]) Siehe die analogen Beobachtungen an *K*-Palmitat bei E. Kratz (Z. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44**, 38, Nr. 4.

[3]) H. Freundlich, Stapelfeld und Zocher, Z. physikal. Ch. **114**, 161. 1924.

[4]) Über den Zweck der Leitfähigkeitsmessungen vgl. eine nachstehende Arbeit in dieser Zeitschrift von P. A. Thiessen, „Der Aufbau des Gerüstes bei der Sol-Gelumwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen“.

Dann wird, je nachdem in welcher Richtung das Sol strömen soll, der eine der beiden Dreiwegehähne (H_1 und H_2) nach der freien Atmosphäre, der andere nach dem Vakuum geöffnet. Die Luft strömt dabei zur Entfernung der Kohlensäure durch die Natronkalktürme T_2 oder T_1.

Bei der hier verwandten Versuchsanordnung ist der Bereich der Strömungsdrucke beschränkt auf Drucke bis höchstens Atmosphärendruck. Demnach ist auch der Bereich der Geschwindigkeiten, die dem strömenden Sol erteilt werden können, bei dieser Anordnung begrenzt. Bei höheren Temperaturen und verdünnteren Lösungen kommen auch von dem zur Verfügung stehenden Druckintervall nur die niederen Drucke in Frage, weil bei grösseren Druckdifferenzen die Seifenlösungen leicht aufschäumen.

Die Stärke der Doppelbrechung wurde zwischen gekreuzten Nicols mit einem Quarzkeilkompensator (Babinet) gemessen. Die Beobachtungskammer *B* war aus planparallelen Streifen optischen Glases gekittet. Die Höhe der durchstrahlten Schicht darin betrug, mikroskopisch gemessen, 0·73 mm.

Im Gefäss *St* wurde die Strömungsgeschwindigkeit gemessen, indem während des Strömens mit der Stoppuhr die Bewegung des Meniscus von einer Marke zur anderen verfolgt wurde.

Da die Messungen dazu bestimmt waren, lediglich über den Gang der Änderung der Strömungsdoppelbrechung unter den verschiedenen Versuchsbedingungen Aufschluss zu geben, genügte es, die Vorrats- und Messgefässe *L* und *St* anstatt in sehr fein regulierten Thermostaten einfach in ziemlich weiten Dewar-Gefässen D_1 und D_2 aufzustellen, die mit Wasser der gewünschten Temperaturen beschickt wurden.

Am Quarzkeilkompensator entsprechen, wie die Eichung mit *Na*-Licht ergab, 13·03 Trommelumdrehungen dem Gangunterschied einer *Na*-Lichtwellenlänge. Die Ablesegenauigkeit betrug ungefähr ± 0·05 Trommelumdrehungen.

Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit war bei dem angegebenen Verfahren durchschnittlich nur innerhalb 5% reproduzierbar. Das liegt daran, dass in den sehr viscosen Lösungen, also namentlich bei höheren Konzentrationen und tieferen Temperaturen, der Meniscus, dessen Bewegung die Strömungsgeschwindigkeit angab, sich nicht regelmässig ausbildete. Bei höheren Temperaturen, wo die Seifenlösungen leichter fliessen, liess sich die Strömungsgeschwindigkeit genauer messen. Es waren jedoch in diesem Falle die Temperaturen der Zuleitungsröhrchen l_1 und l_2 nur schwer auf der gleichen Höhe zu halten, wie sie den mit warmem Wasser beheizten Gefässen *L* und *St* entsprach. Diese Temperaturänderung ist indes nicht sehr von Belang, da die Gleichgewichte in den Seifenlösungen schnellen Temperaturänderungen nur langsam folgen.

Die Messungen gestalteten sich so, dass man einen Teil der Seifenlösungen mindestens einmal von *L* nach *St* und von *St* wieder nach *L* zurückströmen liess und jedesmal die Strömungsgeschwindigkeit und die Doppelbrechung mass.

Die Strömungsdoppelbrechung wurde gemessen bei drei verschiedenen Solen. Diese hatten die Konzentrationen 15·3, 16·6 und 18%. Wir massen die Änderung der Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit von der Konzentration, der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und in anderem Zusammenhange[1]) auch die Änderung der Strömungsdoppelbrechung mit der Zeit, wobei gleichzeitig die Leitfähigkeit kontrolliert wurde.

1. Änderung der Strömungsdoppelbrechung mit der Geschwindigkeit bei veränderter Konzentration und Temperatur.

Beim Vorliegen anisodimensionaler Partikeln in einem Sol muss die Doppelbrechung von der Geschwindigkeit der Strömung in charakteristischer Weise abhängen.

Über den Gesamtverlauf einer Kurve mit den Ordinaten Z (Geschwindigkeit) und α (Doppelbrechung) lassen sich mit einiger Wahrscheinlichkeit von vornherein gewisse Angaben machen. Gibt man als Mass für die Geschwindigkeit der Strömung die Zeit Z an, in der ein bestimmtes Volumen die Messstelle passiert, so sollte bei hohen Werten von Z (also kleinen Geschwindigkeiten) die Z—α-Kurve sich asymptotisch der Z-Achse nähern. Im Ruhezustand, also für den Wert $Z=\infty$, sollte dann keinerlei Doppelbrechung vorliegen. Dagegen würde in hochviscosen Lösungen die Kurve sich einer Parallelen zur Z-Achse asymptotisch nähern. In diesem Falle würde nämlich nach dem Aufhören der Strömung ein Teil der Partikeln orientiert bleiben, die Doppelbrechung also noch einen zunächst endlichen Wert besitzen; denn die Desorientierung wird bei hoher Viscosität der Lösung sehr langsam erfolgen. Eine solche „eingefrorene“ Doppelbrechung wurde als das Ergebnis eines qualitativen Versuchs bereits beschrieben; sie tritt ferner erkennbar auf in Kurve *III* (Fig. 4), die erhalten wurde an einem hochviscosen Hydrosol.

Bei hohen Geschwindigkeiten, also kleinen Werten von Z, sollte schliesslich eine Sättigung der Doppelbrechung eintreten, wenn nicht vorher Turbulenz der Strömung auftritt. Denn nachdem alle vor-

[1]) Vgl. eine nachstehende Arbeit von P. A. Thiessen in dieser Zeitschrift: „Der Aufbau des Gerüstes bei der Sol-Gelumwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen“.

handenen Partikeln gerichtet sind, kann eine Steigerung der Geschwindigkeit keinen Zuwachs der Doppelbrechung mehr bringen. Es sollte schliesslich in diesem Falle die Z—α-Kurve in eine Parallele zur Z-Achse übergehen, die die α-Achse im Sättigungswert schneidet. Man sollte also einen Kurventyp erwarten, der schematisch in Fig. 3 dargestellt ist.

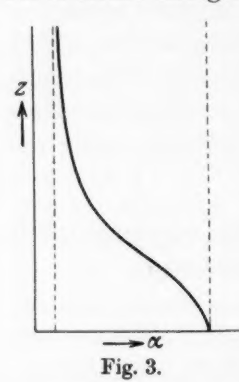


Fig. 3.

Von dieser Kurve lässt sich indes im vorliegenden Falle nur ein relativ kleiner Bezirk realisieren. Denn in der Richtung auf hohe Strömungsgeschwindigkeiten setzt das Schäumen bald eine Grenze, und bei sehr kleinen Geschwindigkeiten wirken sich Temperaturschwankungen auf den Zerteilungszustand des Systems unkontrollierbar aus.

Immerhin ist der Bereich, in dem Ausschnitt der Z—α-Kurve experimentell hier gemessen werden konnte, genügend gross, um eine Reihe von Schlüssen über den Einfluss der Geschwindigkeit, Konzentration und Temperatur auf die Doppelbrechung zu gestatten.

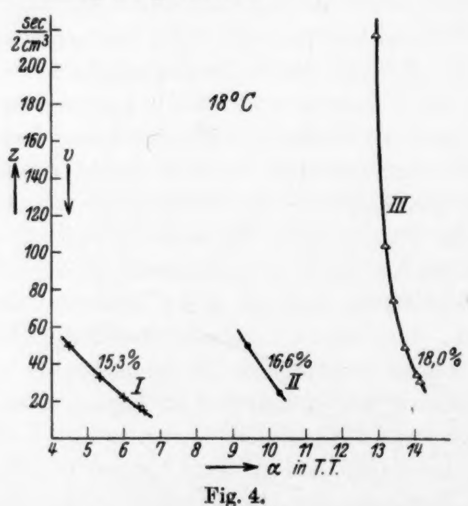


Fig. 4.

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde dadurch variiert, dass man den Strömungsdruck P von Versuch zu Versuch änderte. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit (Z) wurde bei den Konzentrationen 15·3, 16·6 und 18% untersucht bei drei Temperaturen 18°,

35° und 50° C. Die Resultate zeigen die Fig. 4 und 5. Die Werte der Ordinaten bedeuten die Zeit in Sekunden, in der ein bestimmtes Volumen, hier jedesmal 2 cm³, entsprechend dem Abstand zweier benachbarter Marken, ausströmte. Auf der Abszisse ist der Gang der Doppelbrechung in Trommelumdrehungen des Babinet-Kompensators angegeben.

Die Zahl der jedesmal gemessenen Punkte reicht hin, den Sinn der Änderung der Doppelbrechung mit der Geschwindigkeit erkennen zu lassen: In allen Fällen entspricht stärkerer Strömungsgeschwindigkeit stärkere Doppelbrechung, wie es beim Vorliegen echter Orientierungsdoppelbrechung der Fall sein muss.

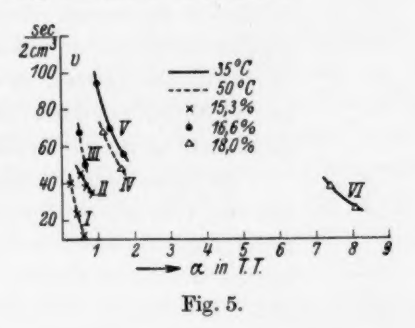


Fig. 5.

Dieser Befund beweist ebenso wie das Ergebnis der oben beschriebenen qualitativen Versuche das Vorliegen anisodimensionaler Partikeln in *Na*-Oleathydrosolen. Bei der vorliegenden Anordnung, d. h. beim Strömen durch eine kapillare Küvette mit quadratischem Querschnitt, kann man indes noch nicht entscheiden, ob Blättchen oder Stäbchen vorliegen. Beim Beobachten der Strömungsdoppelbrechung in einer flachen prismatischen Kammer zeigte sich jedoch kein Unterschied in der Intensität des Streulichts[1]) bei Variation der Richtung des einfallenden Lichts zur Beobachtungsrichtung. Demgemäss haben die anisodimensionalen Partikeln in den Hydrosolen von *Na*-Oleat Stäbchenform, wie es für die Partikeln der entsprechenden Hydrogele durch den ultramikroskopischen Befund[2]) bewiesen wurde.

Den Einfluss der Konzentration bei konstant gehaltener Temperatur zeigt besonders deutlich die Fig. 4. Danach ist der Betrag der Doppelbrechung bei einer bestimmten Geschwindigkeit der Strö-

[1]) Bezogen auf gleiche Schichtdicken. [2]) R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll. Z. 11, 145. 1912.

mung um so grösser, je höher die Konzentration ist. Dieser Befund ist zu erwarten; denn die Zahl der orientierbaren Partikeln wächst mit zunehmender Konzentration.

Den Einfluss der Temperatur auf die Strömungsdoppelbrechung zeigen die Fig. 5 und 6. Es ist hier bei Hydrosolen verschiedener Konzentration festzustellen, dass die Doppelbrechung bei gleichbleibender Geschwindigkeit der Strömung mit steigender Temperatur fällt. Dieser Befund überrascht nicht; denn eine Strömungsorientierung wird durch die desorientierende Wärmebewegung der Partikeln mit steigender Temperatur zunehmend gestört.

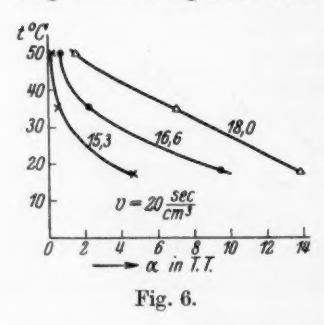


Fig. 6.

Die Abhängigkeit der Doppelbrechung in diesen Systemen von der Strömungsgeschwindigkeit, der Konzentration und der Temperatur lässt sich also durchweg zurückführen auf das Vorliegen gestreckter Partikeln in diesen Hydrosolen.

Es muss noch erwähnt werden, dass bei den Versuchen über Strömungsdoppelbrechung vergleichbare Resultate nur erhalten werden konnten, wenn man möglichst frisch hergestellte, in gleicher Weise vorbehandelte Lösungen verwandte. Bei Lösungen, die längere Zeit standen, ging die Viscosität und vor allem die Strömungsdoppelbrechung zurück. Wahrscheinlich werden aus den Glaswänden mit der Zeit Bestandteile herausgelöst, vielleicht diffundieren auch mit der Zeit kleine Kohlensäuremengen durch den Verschluss des Vorratsgefässes hindurch, die das Verhalten des Systems massgebend beeinflussen. Aus diesen Gründen musste auch darauf gesehen werden, die einzelnen Versuchsreihen nicht zu lange auszudehnen, und den Gang der Messungen bei allen drei Konzentrationen möglichst gleichartig zu gestalten.

Zusammenfassung.

Es wurde die Stäbchenform der Teilchen in *Na*-Oleathydrosolen festgestellt durch die Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit von verschiedenen äusseren Bedingungen, wie Strömungsgeschwindigkeit, Konzentration und Temperatur der Hydrosole.

Bemerkung über die Rolle des Wasserstoffs bei der Auflösung des Eisens.

Von

H. Cassel und T. Erdey-Grúz.

(Eingegangen am 21. 8. 31.)

Die von LIEBREICH beschriebenen Lösungsvorgänge in wasserstoffhaltigen Elektrolyten werden durch Verschiedenheiten des Wasserstoffpotentials gedeutet.

In einer kürzlich an dieser Stelle veröffentlichten Arbeit hat E. LIEBREICH[1]) gezeigt, dass bei der Auflösung von Eisen in wässerigen Elektrolytlösungen unter Ausschluss von Sauerstoff ganz ähnliche Erscheinungen auftreten wie bei Gegenwart von Luft. Hierdurch glaubt LIEBREICH den Grundgedanken der EVANSschen[2]) Korrosionstheorie widerlegt zu haben, wonach die das Lösen bedingende Betätigung von Lokalelementen an verschieden starke Belüftung verschiedener Flächenstücke gebunden sein soll, derart, dass an den mit Sauerstoff vorzugsweise belieferten Stellen die kathodische Entladung von Wasserstoffionen stattfindet.

Die von LIEBREICH versuchte Deutung seiner Beobachtungen läuft wohl darauf hinaus, dass die Lösungstension des Eisens durch Aufnahme von Wasserstoff vergrössert werde. Diese Annahme erscheint schwer verständlich. In dem System Eisen—Wasserstoff, das wir als feste Lösung betrachten, kann durch Vermehrung der einen Komponente nur eine Verminderung der Lösungstension der anderen bewirkt werden, falls nicht der äussere Druck eine Erhöhung ihres chemischen Potentials verursacht. Dieser Effekt dürfte aber unter den Versuchsbedingungen nicht realisierbar sein. Bei den zur Stütze herangezogenen Potentialmessungen von F. FOERSTER[3]) handelt es sich um Eisenelektroden, die durch kathodische Polarisation mit Wasserstoff so hohen Druckes beladen wurden, dass ihr Wasserstoffpotential unedler als das elektrolytische Gleichgewichtspotential des Eisens werden musste.

---

[1]) E. LIEBREICH, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 123. 1931. [2]) U. EVANS, Die Korrosion der Metalle, S. 100ff. Zürich 1926. [3]) F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 426. 1922.

Ein Zwang zu der Annahme einer Beeinflussung des metallischen Zustandes liegt um so weniger vor, als es auch ohnedies möglich ist, die Versuche von Evans und von Liebreich unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt der erleichterten Wasserstoffabscheidung zu erklären.

Mit der Auflösung des Eisens in wässeriger Lösung ist nachweislich die Entladung von Wasserstoffionen verknüpft:

$$Fe + 2H^{+} = Fe^{++} + H_2.$$

Der kathodische Vorgang erfolgt um so leichter, je niedriger der Gegendruck des Wasserstoffs ist. Anfänglich herrscht überall derselbe Wasserstoffdruck. Die erste Ursache der Auflösung kann daher nur in zufälligen Verschiedenheiten des Metalls gesucht werden, welche ungefähr gleichmässig über die Oberflächen verteilt sein werden. Durch die Lokalelementtätigkeit muss der Wasserstoffdruck um so höher steigen, je mehr seine Abwanderung in die Lösung erschwert wird. Ein Hindernis für die Diffusion des Wasserstoffs bilden nun nicht bloss die Korrosionsprodukte des Eisens (Hydroxyde). Gleitet die von ihnen gebildete Deckschicht der Schwere folgend an der Metallfläche herab, so wird der oberste Rand auf diese Weise von ihr befreit. Aus dieser Zone würde der grösste Teil des dort entwickelten Wasserstoffs wegdiffundieren können, wenn er nicht durch die von den herabfallenden Massen hervorgerufene laminare Flüssigkeitsströmung in tiefere Zonen mitgeführt würde. Während so der oberste Rand stets mit wasserstoffarmer Lösung frisch bespült wird, wälzt sich vor den tieferen Flächenstücken eine mit Wasserstoff übersättigte Schicht vorbei. Daher wird der oberste Rand zu einer kathodischen Zone der Lokalelemente.

Die auch von Liebreich angenommene Verschiedenheit des Wasserstoffdruckes in den verschiedenen Höhenlagen ist also ohne weitere Hypothesen zur Erklärung seiner Versuche ausreichend.

Berlin, Institut für Elektrochemie der Technischen Hochschule.

August 1931.

Erwiderung.

Von

E. Liebreich.

(Eingegangen am 10. 9. 31.)

Die Auffassung der Herren CASSEL und ERDEY-GRÚZ ist formal möglich; doch sprechen Versuche für eine Aufnahme oder Verdichtung des Wasserstoffes durch das Eisen.

Die Herren CASSEL und ERDEY-GRUZ hatten die Freundlichkeit, mir die Druckfahne der vorstehenden Bemerkung über die Rolle des Wasserstoffs bei der Auflösung des Eisens zugänglich zu machen.

Ihre Auffassung ist ohne Frage formal möglich; denn es ist unbestritten richtig und deckt sich auch mit meiner Auffassung, dass an den anodischen und kathodischen Stellen eine Verschiedenheit des Wasserstoffdruckes im Elektrolyten auftreten muss. Doch scheint mir, dass hierin nicht die letzte Ursache der Erscheinungen zu erblicken ist. Nicht eine Zustandsänderung im Elektrolyten, sondern eine Änderung der Materialeigenschaften ist also meiner Auffassung nach das Entscheidende.

Ich stütze mich hierin auf folgende Versuche meiner Arbeit[1]): Zieht man einen Stahldraht, der sich während des Bedeckungsvorgangs langsam verunedelt und dann eine verringerte kathodische Überspannung zeigt, aus dem Elektrolyten heraus und befreit ihn von der darauf befindlichen Schicht, so zeigt er — abgesehen von der geringen Veredelung durch Berührung mit der Luft — beim Wiedereintauchen doch noch ein verhältnismässig unedles Potential und eine unverändert geringe Überspannung[2]). Dies ist meiner Ansicht nach nur so zu deuten, dass an dem Material selbst während des Lösungsvorgangs eine Veränderung in irgendeiner Weise aufgetreten ist. Der weitere Versuch, darin bestehend, dass die Lösung unter Wasserstoff durch frische Lösung ersetzt wird, wonach weder eine Veränderung des Potentials noch der Überspannung eintritt, zeigt, dass das verunedelte Potential sich unabhängig vom Elektrolyten hält. Der während der Bildung der Flächenelemente auftretende verschiedene Wasserstoffdruck im Elektrolyten vermittelt also nur indirekt die Erscheinungen.

---

[1]) S. 136. [2]) Hierbei ist ein Druckfehler zu berichtigen: Auf der letzten Zeile der S. 136 unter 4 muss es heissen: von einem Draht zu „3", nicht 2.

Im einzelnen noch kurz folgende Bemerkungen: Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt wahrscheinlich nicht unter Bildung einer festen Lösung, sondern unter Verdichtung des Wasserstoffs in den Korngrenzen; auch erscheint eine Hydridbildung nicht ausgeschlossen. In diesen beiden Fällen kann aber eine Vermehrung der Lösungstension resultieren. Es erscheint mir ferner irrtümlich, dass die Potentialmessungen von Förster sich nur auf Eisenelektroden beziehen, die durch kathodische Polarisation mit Wasserstoff so hohen Druckes beladen wurden, dass ihr Wasserstoffpotential unedler als das elektrolytische Gleichgewichtspotential des Eisens werden musste. Ich darf in dieser Hinsicht auf Förster: „Beiträge zur Kenntnis des chemischen Verhaltens des Eisens", S. 8 verweisen.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.